MAY 7 1929

1929 · NEUE FOLGE · BAND 121 · HEFT 10–12

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. 1.—

Ausgegeben im April 1929

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Physikalisch-Chem. Institut der Universität Leipzig, Chemische Abteilung.

Herbert Töpelmann, Zur schnellelektrolytischen Bleibestimmung als Blei(4)oxyd. Mit 5 Figuren 289

Mitteilung aus dem Physikalisch-Chem. Institut der Universität Leipzig, Chemische Abteilung.

Herbert Töpelmann: Die Amphoterie des Blei(2)- und des Blei(4)-oxyds. Mit einer Figur 320

F. Krauss und T. von Heidlberg: Zur Kenntnis „heterogener" Halogenokomplexe des dreiwertigen Eisens 364

Mitteilung aus dem Physiolog.-Chem. Laboratorium der landwirtschaftl. Akademie in Gorki (Weißrußland) und Org.-Chem. Laborat. des Polyt. Instituts Iwanowo-Wosnessensk.

T. N. Godnew und N. A. Naryschkin: Über α,α'-Dipyrryl-pentandion und α,α'-Dipyrryl-butandion 369

Mitteilung aus dem Chem. Labor. der Akademie der Wissenschaften zu München.

L. Vanino und F. Schmid: Über rotleuchtende Erdalkaliphosphore. 6. Mitteilung 374

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Mitteilung aus dem Physikalisch-Chem. Institut der Universität Leipzig. Chemische Abteilung

Zur schnellelektrolytischen Bleibestimmung als Blei(4)oxyd

Von **Herbert Töpelmann**

Mit 5 Figuren

(Eingegangen am 14. Januar 1929)

Bei dieser Arbeit wurde besonderer Wert darauf gelegt, die physikalisch-chemischen Grundlagen für die analytische Methode sicherzustellen. Gliederung: 1. Nach eingehender Diskussion der Bedingungen, die für die Abscheidung des Blei(4)oxyds wichtig sind, wird eine zweckmäßig abgeänderte Arbeitsweise mitgeteilt und untersucht, wie weit gehende Abscheidung erreicht wird. 2. Das elektrolytisch gefällte Produkt entspricht nie streng der Zusammensetzung PbO_2. Die Möglichkeit der Verunreinigung durch Wasser, Nitration und höhere Kupfer- oder Bleioxyde wird geprüft und das Verhalten des Niederschlags beim Erhitzen näher untersucht. 3. Die zweckmäßigste Art, den elektrolytischen Niederschlag zur Wägung vorzubereiten, wird ermittelt und der empirische Faktor zur Berechnung des Bleigehaltes festgestellt. 4. Die Bleibestimmung bei Gegenwart von Alkali- oder Ammonnitrat (a), von Chlorion (b) und die elektroanalytische Bestimmung von Bleimengen unter 10 mg PbO_2 (c).

1. Abscheidung des Blei(4)oxyds

Die sehr umfangreiche vorliegende Literatur sei im folgenden nur insoweit näher angeführt, als es zum Vergleich mit den eigenen Überlegungen nötig ist.[1])

Die gleichzeitige Abscheidung von Blei auf der Kathode kann durch geeignet hohe Konzentration an Salpetersäure verhindert werden.

[1]) Zusammenfassende Werke: F. M. Perkin, Practical methods of electrochemistry, S. 136 (1905); Hollard u. Bertiaux, Analyse des metaux par électrolyse S. 70 (1906); E. F. Smith, Elektroanalysis, 4. Aufl. S. 100 (1907); Smith, Deutsche Übersetzung von Stähler, S. 99 (1908); W. D. Treadwell, Elektroanalytische Methoden S. 147 (1915); A. Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 6. Aufl., S. 120 (1920); Margosches, Die chemische Analyse, 4.—5. Band; A. Fischer u. A. Schleicher, Elektroanalytische Schnellmethoden, 2. Aufl., S. 242 (1926) u. a. m. Dort auch Angaben über Originalliteratur.

Luckow[2]) wies zuerst darauf hin, daß ein Zusatz von Kupfernitrat für die Elektrolyse günstig sei, da dann die kathodische Bleiabscheidung schon bei niederer Säurekonzentration vermieden werden könne. In Übereinstimmung mit dieser Beobachtung schlugen Hollard und Bertiaux (a. a. O.) vor, mit Zusätzen von 3,3 ccm Salpetersäure und 10 g Kupfernitrat[3]) zu arbeiten. In neuerer Zeit ist man sowohl für ruhenden Elektrolyten als auch für Schnellfällung unter Bewegung der Flüssigkeit[4]) wieder zu höheren Säurekonzentrationen übergegangen (15—20 ccm). Den Kupfernitratzusatz hat man meist beibehalten, da er die Abscheidung günstig beeinflusse. Nur Sand[5]) fand bei Anwesenheit von Kupfer und Verwendung von weniger Salpetersäure um 0,2—0,3 % höhere Werte als sonst. Er schlägt vor, von einem Kupferzusatz abzusehen, weist aber andererseits darauf hin, daß bei zu hoher Säurekonzentration und besonders bei Anwesenheit von Stickoxyden die Blei(4)oxydfällung leicht unvollständig bleibt.

Allgemein wird empfohlen, den Elektrolyten bei Standelektrolyse auf 50—60°, bei Schnellfällung auf 60° und höher [nach Sand[5]) auf 95° oder 97°] zu erwärmen, da dann die Abscheidung bedeutend rascher vor sich gehe.

Die Angaben über die zweckmäßigste Stromdichte (= Stromstärke für 100 qcm Elektrodenfläche) bei der Schnellelektrolyse schwanken zwischen 1,5 und 10—11 Amp. W. D. Treadwell (a. a. O.) zieht das Arbeiten mit mäßiger Stromdichte (2 Amp.) vor und rät sogar, in Anwesenheit größerer Mengen Fremdsalz bei Zimmertemperatur nur mit 0,05 Amp. oder unter Erhitzen der Lösung mit 0,10 Amp. zu elektrolysieren.

Bezüglich der Beschaffenheit des Niederschlags faßt Sand[5]) seine Ergebnisse dahin zusammen, daß das Blei(4)oxyd um so dichter ausfalle und um so besser auf der Elektrode hafte, je höher die Abscheidungstemperatur und je geringer die Stromdichte ist. Nach F. P. und W. D. Treadwells Angaben soll bei Fällung in der Hitze an Winklerschen Netzelektroden höchstens 0,1 g Blei(4)oxyd und in mattierten Schalen bis 1,5 g haften. Hollard und Bertiaux behaupten, auf einem elektrolytisch platinierten Drahtnetz dagegen bis 10 g Blei festhaftend abgeschieden zu haben.

---

[2]) Z. f. anal. Chem. **19**, 1 (1880).

[3]) Diese und alle folgenden Angaben sind umgerechnet für ein Gesamtvolumen von 100 ccm und Salpetersäure der Dichte 1,4.

[4]) Zur Theorie der Schnellelektrolyse vgl. eines der unter [1]) zitierten Werke. Die Schnellabscheidung, speziell des Blei(4)oxyds ist näher bearbeitet worden von F. Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 896 (1903); A. Fischer u. Boddaert, Z. f. Elektrochem. **10**, 945 (1904); R. O. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1287 (1905); A. Fischer, Chem.-Ztg. **31**, 25 (1907); H. J. S. Sand, Journ. Chem. Soc. London **91**, 373 (1907) u. a.

[5]) Chem. News **100**, 269 (1909).

Nach Beendigung der Abscheidung soll das Auswaschen — wie üblich — unter Stromdurchgang mit destilliertem Wasser erfolgen.

Die folgenden Versuche führte ich nach einer im wesentlichen zuerst im hiesigen Institut von Herrn Prof. Dr. W. Böttger angegebenen Methode bei Zimmertemperatur aus.

Der Hauptgrund, der für das Erwärmen der Lösung angegeben wird, ist der Umstand, daß bei gewöhnlicher Temperatur gefälltes Blei(4)oxyd stärker wasserhaltig ist als heiß abgeschiedenes. Doch es ist auch unter extremen Fällungsbedingungen nicht gelungen, mehr als 0,1 g Blei in solcher Form abzuscheiden, daß sich die Benutzung eines empirischen Umrechnungsfaktors umgehen ließe. Zudem ist bei übereinstimmender Trocknungsweise die Zusammensetzung des Niederschlags noch von der Abscheidungstemperatur abhängig. Dieser Einfluß wird merklich, wenn die Abscheidungstemperatur hoch liegt (vgl. Tabelle 1 und S. 301). In diesem Falle ist also für ziemlich konstante Temperatur Sorge zu tragen, was doch immerhin umständlich ist. Die Schwankungen der Zimmertemperatur dagegen ließen bei meinen Versuchen keinen störenden Einfluß erkennen. Die Bequemlichkeit, mit einem Elektrolysiergefäß arbeiten zu können, das durch einen am Boden eingeschliffenen Glashahn ein leichtes Ablassen des Elektrolyten und Nachspülen gestattet, ist gleichfalls auf die Elektrolyse ohne Erhitzen beschränkt.

Die wichtigste Bedingung für quantitative Blei(4)oxydfällung ist möglichst weitgehende Einschränkung der Stickoxydbildung (vgl. unten). In dieser Hinsicht hat die Abscheidung aus heißer Lösung einen ausgesprochenen Nachteil: Die Reduktion der Salpetersäure zu Stickoxyden wird durch Elektrolyse in heißer Lösung sehr begünstigt, zumal man in diesem Falle auch mit stärkerem Strom arbeiten muß.

Eine Salpetersäurekonzentration von 8—10 ccm ist nach meinen Versuchen bei Gegenwart von Kupfer völlig ausreichend. Anwendung von mehr Säure erfordert höhere Stromstärke oder eine längere Elektrolysierdauer.

Nach A. Fischer[4]) soll bei 60—65° und Anwendung von 16 ccm Salpetersäure ein Strom von 1,5 Amp. in 24 Minuten 0,3 g Blei quantitativ als (4)oxyd abscheiden. Ich führte zwei Versuchsreihen bei Zimmertemperatur mit einer von 0,5 allmälich auf 2 Amp. gesteigerten Stromdichte aus und erhielt dabei in 30 Minuten vollständige Abscheidung

von 0,43 g Blei aus Lösungen, die 9 ccm Salpetersäure und Kupfernitrat enthielten, dagegen unvollständige Fällung von 0,22 g Blei, wenn der Elektrolyt 14 bzw. 16 ccm Salpetersäure und kein Kupfer enthielt.

Mehrere Bestimmungen habe ich auch bei einer Salpetersäurekonzentration von 4 ccm und Kupfernitratzusatz ausgeführt (entsprechend den Angaben von Hollard und Bertiaux). Von vier Versuchen erhielt ich normale Werte, zwei weitere fielen merkwürdigerweise um 0,47 % zu hoch aus. In dem kathodisch abgeschiedenen Kupfer ließ sich zwar kein Blei nachweisen, doch ist die Gefahr für das Eintreten dieser Komplikation groß. Da außerdem das aus stärker saurer Lösung gefällte (4)oxyd besser auf der Elektrode haftet, dürfte eine mittlere Säurekonzentration am vorteilhaftesten sein.

Wie bekannt, zersetzt sich konz. Salpetersäure beim Aufbewahren am Licht unter Bildung salpetriger Säure. Ich benutzte deshalb stets eine verdünntere, möglichst nitritfreie Salpetersäure, von der entsprechend größere Mengen abgemessen wurden.

Auch eine mittlere Stromdichte von 0,5—2 Amp. ist nach meiner Meinung am geeignetsten zur Abscheidung.

Nicht überall werden 5—10 Amp. starke Ströme zur Verfügung stehen. Außerdem ist die Gefahr von Einschlüssen bei so rascher Fällung des Blei(4)oxyds viel zu groß, und der Niederschlag wird durch die starke Gasentwicklung leicht zu locker und zu wenig zusammenhängend. Bei mittleren Stromdichten lassen sich selbst bei Anwesenheit größerer Mengen von Alkalisalz brauchbare Resultate erzielen (vgl. Abschnitt 4a). Auf die Gefahr der erleichterten Stickoxydbildung durch zu starke Ströme wurde schon hingewiesen.

Die bei meinen Versuchen erzeugten Blei(4)oxydniederschläge hafteten auch nach dem Trocknen hinreichend fest auf der Elektrode, um bei vorsichtigem Arbeiten jeden Verlust vermeiden zu können, obwohl ich bis 0,5 g Blei auf einer Netzelektrode abschied.

Auf Grund der angestellten Überlegungen und Vorversuche halte ich die folgende Arbeitsmethode für die zweckmäßigste:

Die Lösung des Bleis als Nitrat wird mit verdünnter Salpetersäure entsprechend 8—10 ccm (d = 1,4) und mit 1—2 g reinem Kupfernitrat[6]) versetzt und im Elektrolysiergefäß auf

[6]) Für 0,3—0,5 g Blei. Auch bei Anwesenheit von weniger Kupfer (0,1 g Cu und bis 0,5 g Pb!) erhielt ich richtige Bleiwerte. — Kupfernitrat enthält zuweilen etwas Blei. Eine Prüfung ist nach den Angaben S. 293 und S. 315 leicht auszuführen.

100 ccm verdünnt. Als Anode dient eine Winklersche angerauhte Netzelektrode[7]) aus Platin, als Kathode eine Platinelektrode nach Perkin. Letztere dient zugleich als Rührer (etwa 500 Umdrehungen pro Minute). 1—2 Minuten wird mit 0,5 Amp. elektrolysiert, dann wird die Stromstärke allmählich auf 2 Amp. vergrößert, so daß nach 15 Minuten Elektrolysierdauer diese Stromstärke erreicht ist. Nach weiteren 15 Min. (für maximal 0,43 g Bleigehalt der Lösung) wird nach einer der üblichen Arbeitsweisen ohne Unterbrechen des Stromes der Elektrolyt sehr sorgsam mit destilliertem Wasser von der Elektrode abgespült, und dann erst wird der Strom abgestellt. Das zugesetzte Kupfer wird unter diesen Bedingungen nicht vollständig gefällt. Mit Bleimengen über 0,43 g wurde nicht gearbeitet.

Wurde der Strom beim Abspülen zu zeitig unterbrochen, so ließ sich des öfteren etwas Blei in der abgelassenen Flüssigkeit nachweisen. Den Strom während der Elektrolyse bisweilen abzustellen, wie E. F. Smith vorschlägt [a. a. O. unter [1])], um eventuell kathodisch abgeschiedenes Blei wieder in Lösung zu bringen, ist bei Kupfernitratzusatz nicht nötig und begünstigt nur durch die dann verstärkt einsetzende lösende Wirkung der Säure die Bildung von Stickoxyden.

Wichtig ist die Frage, eine wie weit gehende Abscheidung des Bleis an der Anode erreicht wird und speziell, ob längere Elektrolysierdauer günstig ist.

Anfangs geschah die Prüfung auf Vollständigkeit der Fällung derart, daß — nach Eindampfen der Elektrolytflüssigkeit auf ein kleines Volumen — das Kupfer durch Laugenzusatz in siedender Lösung abgetrennt und das schwach essigsaure Filtrat mit Bichromat oder mit Schwefelwasserstoff auf Blei geprüft wurde. Es zeigte sich aber bei Kontrollversuchen, bei denen reine Kupfernitratlösungen nach Zusatz von 0,1 bis 0,2 mg Bleinitrat in gleicher Weise untersucht wurden, daß keine Bleireaktion eintrat. Scheinbar wird bei dem Versuch der Trennung das Bleioxyd durch das ausfallende Kupferoxyd eingeschlossen.

Dagegen ließ sich elektrolytisch mit Mikroelektroden in kleinem Volumen unter den im Abschnitt 4c) beschriebenen Bedingungen die Trennung gut erreichen. Bei der Elektrolyse von Lösungen, die neben 0,3 g Cu als Nitrat Spuren von Bleinitrat entsprechend 0,10 mg PbO_2 enthielten, konnte wirklich diese Menge zur Wägung gebracht werden. Auf diese Weise wurden die Bleispuren bestimmt, die bei Ausführung

[7]) Die Oberfläche beträgt bei der üblichen Ausführungsweise etwa 100 qcm (W. D. Treadwell, a. a. O.), so daß die angegebenen Stromstärken zugleich Stromdichten sind.

einer Elektrolyse unter den angegebenen Bedingungen noch in der Lösung + Waschwasser enthalten waren.

a) Bei 0,43 g ursprünglichem Bleigehalt der Lösung zeigte die nachfolgende Mikroelektrolyse, daß beim Unterbrechen des Elektrolysenstromes

nach der 20. Minute . . . 1,11 mg
„ „ 25. „ . . . 0,40 mg
„ „ 30. „ . . . 0,05, 0,36(!), 0,06, 0,07, 0,07 mg
„ „ 35. „

(letzte 5 Minuten mit 3 Amp. elektrolysiert) 0,08, 0,12 mg Blei(4)oxyd nicht abgeschieden worden waren. Die Stromstärke war, wie oben angegeben, geregelt worden.

b) Enthielt die ursprüngliche Lösung 0,25 g Blei, so waren nach der 30. Minute 0,06, 0,15, 0,06, 0,07, 0,06 mg Blei(4)oxyd noch nicht abgeschieden worden.

c) Bei zwei Elektrolysen mit einer Salpetersäurekonzentration von nur 4 ccm waren nach 30 Minuten ebenfalls 0,04 und 0,06 mg PbO_2 noch in der Lösung.

Elektrolysiert man also 30 Minuten unter den angegebenen Bedingungen, so entgeht im Mittel von 9 Versuchen 0,07 mg Blei(4)oxyd der Bestimmung; nur bei einem der 10 Versuche wurde ein größerer Verlust festgestellt. Bedenkt man ferner, daß für diesen Fehlbetrag eine mittlere Korrektur in dem empirischen Faktor mitenthalten ist, der zur Berechnung der Bleimengen aus dem Niederschlagsgewicht dient, so erscheint das Resultat durchaus befriedigend.

Die schwierige Abscheidung der letzten Bleispuren ist leicht verständlich. Anfangs besteht die Anodenreaktion ausschließlich in der Aufoxydation der $Pb^{\cdot\cdot}$- zu $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen und in sekundärer Bildung von Blei(4)oxyd. In dem Maße aber, wie die Lösung an Bleisalz verarmt, muß das Anodenpotential ansteigen, und infolgedessen setzt nach Abscheidung der Hauptmenge an Blei Sauerstoffentwicklung ein. Bei weiterem Steigern der Stromdichte wird der Strom in der Hauptsache zur Sauerstoffentwicklung verbraucht. Deshalb wird nach der 20. Minute trotz der hohen Stromdichte von 2 Amp. nur langsam weiteres Blei(4)oxyd gebildet (a). Geringe Salpetersäurekonzentration bessert das Resultat unbedeutend (c).

Die Versuche a) zeigen außerdem, daß längere Elektrolysierdauer als 30 Minuten und höhere Stromdichte das Resultat nicht verbessern. Denn während der Elektrolyse wird salpetrige Säure durch kathodische Reduktion der Salpetersäure gebildet, und diese übt stark lösende Wirkung auf Blei(4)oxyd aus. Bei mehreren Lösungen wurde nach beendeter Abscheidung durch Titration mit Permanganat die gebildete Nitritmenge bestimmt. Vor der Elektrolyse war der Nitritgehalt geringer als 1 mg, er betrug jedoch:

a) Abscheidung von 0,43 g Blei
bei normaler Elektrolyse (mit 0,5—2,0 Amp.)
nach der 30. Minute . . . . . 16, 17 mg.

b) Abscheidung von 0,25 g Blei
bei Elektrol. mit 1,0 Amp. nach der 15. Minute . . . . . 8 mg
„ normaler Elektrolyse „ „ 20. „ . . . . . 16 „
„ „ „ „ „ 30. „ . . . 17, 19 „
„ „ „ „ bis 45. Minute mit 2 Amp. weiterelektrolysiert . . . . . 25 mg

Es ist deutlich ersichtlich, daß der Nitritgehalt unter den normalen Bedingungen noch gering bleibt, und daß er anderseits doch steigt, je länger elektrolysiert wird. Bei mehrstündiger Elektrolyse habe ich oft völlige Auflösung des erst abgeschiedenen Blei(4)oxyds beobachtet, was bei der ständig ansteigenden Konzentration an salpetriger Säure verständlich ist. Beendet man die Elektrolyse (0,5—2,0 Amp.) nach etwa 30 Minuten, so ist offenbar die Bleikonzentration in der Lösung ein Minimum. Die rein schematische Zeichnung (Fig. 1) veranschaulicht dies.

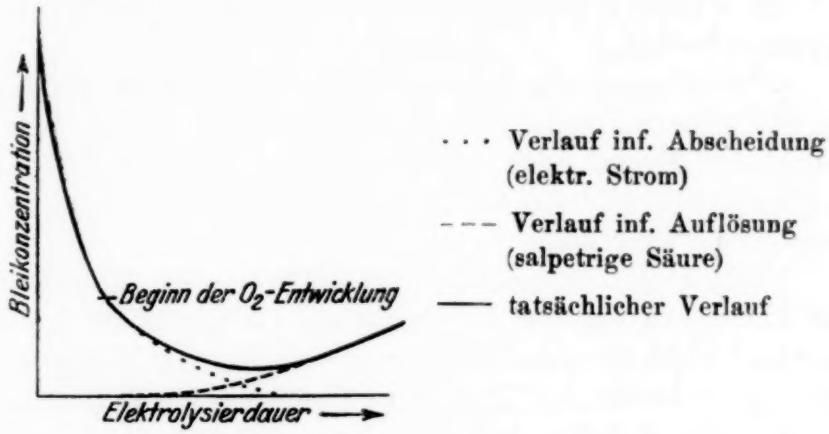


Fig. 1

Durch die getroffene Auswahl der Abscheidungsbedingungen wird erreicht, daß der Fehler, der durch Bildung salpetriger Säure entsteht, hinreichend klein bleibt. Ich habe deshalb von Zusätzen, wie Harnstoff, zur Zerstörung der gebildeten salpetrigen Säure abgesehen, ein Verfahren, das H. Biltz[8]) in richtiger Erkenntnis der Hauptfehlerquelle empfohlen hat.

Das kathodisch abgeschiedene Kupfer wurde bei mehreren Versuchen mikroelektrolytisch auf Blei untersucht. Niemals

[8]) Ber. 58, 913 (1925).

wurde hierbei auch nur andeutungsweise ein Bleigehalt gefunden.

2. Zusammensetzung des Elektrolysenproduktes und Verhalten beim Erhitzen

Das abgeschiedene Blei(4)oxyd wird vor dem Wägen — meist durch Erhitzen — von anhaftendem Wasser befreit. Man erhält jedoch auf diese Weise kein Produkt von der genauen Zusammensetzung PbO_2, sondern es bleibt auch nach dem Trocknen ein Überwert, so daß der Bleigehalt aus dem Niederschlagsgewicht mit Hilfe eines empirischen Faktors ermittelt werden muß. Letzterer variiert deutlich mit den Abscheidungs- und Trocknungsbedingungen.

Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der in der Literatur angegebenen Umrechnungsfaktoren. Das theoretische Verhältnis $Pb:PbO_2$ ist 0,8662.

Die Angaben der Tabelle 1 lassen sich in drei Gruppen zusammenfassen:

1. Sand gibt an, keine Abhängigkeit seiner Faktoren von der abgeschiedenen Bleimenge gefunden zu haben. Ebenso variiert der Faktor nach dem Befund von Hollard und Bertiaux bei Abscheidung an Netz oder Platinfolie bis zu Bleimengen von 1,0 g nicht.

2. Nach den Versuchen von R. O. Smith, A. Fischer und A. Vossen dagegen fällt zwar aus Lösungen mit weniger als 0,1 g Bleigehalt reines Blei(4)oxyd aus, aber der Niederschlag wird um so bleiärmer, je größere Bleimengen gefällt werden.

3. Beim Arbeiten mit platiniertem Netz soll sich nach Hollard und Bertiaux gerade bei geringem Bleigehalt der Lösung ein bleiarmes Produkt abscheiden. Der Wert ihres Faktors für konzentriertere Lösungen nähert sich dann wieder denen der anderen Autoren.

Bevor zu diesen Befunden Stellung genommen wird, sei untersucht, welchen Einfluß die einzelnen in Frage kommenden Verunreinigungen auf das Gewicht des Niederschlags tatsächlich haben:

1. durch chemische Prüfung der Blei(4)oxydfällung und
2. durch Vergleich der Größe der Überwerte bei unterschiedlichen Abscheidungs- und Trocknungsbedingungen.

Tabelle 1.

Gefällte Bleimenge Autor	Elektrodenform	Abscheid.-Temperatur	Trockn.-Temp.	Wert des Faktors
< 0,1 g Blei:				
Hollard u. Bertiaux[1]) (konst. bis 1 g Pb)	Netz od. Folie	kalt	200°	0,853
R. O. Smith[3]) . .	Schale	70°	200—230°	0,866
A. Fischer und A. Vossen[9])	Schale	60—65°	200°	0,8660
0,1 g Blei:				
A. Fischer . . .	Schale	60—65°	200°	0,8658
0,1—0,3 g Pb:				
Hollard u. Bertiaux (0,25 g)	platiniert. Netz	kalt	200°	0,8052 (!)
R. O. Smith . .	Schale	70°	200—230°	0,8643
A. Fischer . . .	Schale	60—65°	200—230°	0,8652
Sand[4])	Netz	60° (2 Amp.)	200°	0,863—0,865
Sand (Werte konst. 0,3—1,08 g Pb)[5])	Netz	40° (0,7 Amp.)	Alkohol u. Äther	0,8585
		65° (5 Amp.)	desgl.	0,8596
		90° (5 Amp.)	desgl.	0,863
		95—97°	desgl.	0,865
0,5 g Blei:				
Hollard u. Bertiaux	platiniert. Netz	kalt	200°	0,8594
R. O. Smith . . .	Schale	70°	230°	0,8634
A. Fischer . . .	Schale	60—65°	230°	0,8629
1,0 g Blei:				
A. Fischer . . .	Schale	60—65°	230°	0,8610
1,5 g Blei:				
Hollard u. Bertiaux	Netz oder Folie	kalt	200°	0,857

Daß elektrolytisch dargestelltes Blei(4)oxyd Verunreinigungen enthält, während sonst elektrolytische Niederschläge meist in sehr reiner Form ausfallen, ist durch seine besondere Entstehung bedingt.

Man nimmt an[1]), daß anodisch Blei(2)ionen zu Blei(4)ionen oxydiert werden nach dem Schema:

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2(\cdot) \longrightarrow Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}.$$

[9]) Die Versuche von A. Fischer und A. Vossen sind nicht veröffentlicht worden; die Zahlen sind dem unter [1]) zitierten Werke von Fischer und Schleicher entnommen.

Die Blei(4)ionen werden sofort nach ihrer Entstehung mit Wasser reagieren unter Bildung von wasserhaltigem Blei(4)oxyd, und letzteres wird unter teilweiser Entwässerung durch Kataphorese an die Anode gepreßt werden.[10]) Es entsteht also nach dieser Ansicht zuerst ein lockeres, hydratisches Produkt. Wenn auch diese Blei(4)säure ausgesprochen lyophoben Charakter zeigt[11]), so ist doch verständlich, daß Wasser und eventuell auch in diesem gelöste Stoffe hartnäckig vom Blei(4)oxydniederschlag festgehalten werden können.

A. Fischer [a. a. O. unter [1])] hat qualitativ in dem elektrolytisch gefällten Blei(4)oxyd Nitration nachgewiesen und glaubt, daß das Übergewicht außer durch Wasser durch diesen Nitratgehalt verursacht wird. Ich habe bei der Nachprüfung diese Angabe bestätigen können und auch die Menge des vom Niederschlag eingeschlossenen Nitrats colorimetrisch mit der von J. Tillmans und W. Sutthoff[12]) angegebenen Diphenylamin–Schwefelsäuremischung bestimmt.

Untersucht wurden über 20 Blei(4)oxydniederschläge, die durch Elektrolyse mit einem Salpetersäurezusatz teils von 9 ccm, teils von 4 ccm auf einer Netzelektrode abgeschieden worden waren. Mehrere Niederschläge waren auch aus Lösungen erhalten worden, die außer 9 ccm Salpetersäure noch 3,1 g Kaliumnitrat oder 2,5 g Ammoniumnitrat enthielten. Die Abscheidungstemperatur wurde zwischen Zimmertemperatur und 60—70° variiert. Einige Fällungen waren nicht getrocknet worden, andere 2 Stunden bei 260°.

Alle Änderungen der Abscheidungs- und Trocknungsbedingungen hatten keinen Einfluß auf den Gehalt des Blei(4)-oxyds an Nitrat. Dagegen war gute Proportionalität zwischen Nitratmenge und Gewicht des Niederschlags zu erkennen. Übereinstimmend wurden 0,10 mg NO_3'' in je 0,10 g Blei(4)oxyd gefunden. Die Fehlergrenze bei dieser Angabe wird einige hundertstel mg betragen, so daß durch Gehalt an Salpetersäure, Blei(4)- oder Blei(2)nitrat das Niederschlagsgewicht nur um 0,1% zu hoch ausfällt.

Anders verliefen Versuche mit einem Blei(4)oxyd, das in einer Schale aus 100 ccm 10 prozent. Bleinitratlösung + 25 ccm

---

[10]) Mir erscheint die interimistische Bildung von Blei(4)nitrat aus Blei(4)ion und Salpetersäure [vgl. die unter [1]) zitierten Werke von Classen, W. D. Treadwell, Fischer-Schleicher] eine sehr untergeordnete Rolle zu spielen.

[11]) H. Zocher, Z. f. anorg. u. allg. Chem. 112, 1 (1920).

[12]) Z. f. anal. Chem. 50, 473 (1911).

Salpetersäure (1,4) ohne Kupfernitratzusatz unter Bewegung des Elektrolyten durch einen Strom von 4 Amp. in tiefschwarzen groben Schollen gefällt worden war. In 0,1 g dieses Produktes wurden 0,16 mg Nitrat gefunden.

Zum Auftreten eines Überwertes würde auch ein Kupfergehalt des Blei(4)oxydniederschlages führen. Diese Störung könnte durch Kupfersalz hervorgerufen werden, das durch den Niederschlag aus der Lösung adsorbiert wird. Außerdem ist der Fall denkbar, daß anodisch in Spuren höhere Kupferoxyde gebildet werden. Sands[5]) Befund, daß bei Kupfergehalt des Elektrolyten höhere Bleiwerte erhalten werden, ist jedoch von keiner Seite bestätigt worden; auch ich konnte in Blei(4)oxydniederschlägen mikrochemisch kein Kupfer nachweisen. Ein analytisch störender Einfluß des Kupferzusatzes bei der Abscheidung besteht also nicht.

Weiterhin ist es möglich, daß bei der Elektrolyse teilweise ein höheres Bleioxyd als PbO_2 entsteht. Angenommen, dies sei tatsächlich der Fall, so würde doch kein Überwert auftreten können, wenn der Niederschlag zur Trocknung erhitzt wurde. Denn ein höheres Bleioxyd als das (4)oxyd würde sich bei 200° sehr wahrscheinlich zersetzen.

Die Frage, ob überhaupt bei der Abscheidung ein höheres Oxyd neben dem (4)oxyd gebildet wird, ist mehrfach untersucht worden. R. O. Smith[3]), Hollard und Classen[1]) stimmen darin überein, daß dies kaum der Fall sein dürfte. Hollard[13]) hat den Sauerstoffwert des in einer Schale abgeschiedenen Niederschlags — ohne diesen erst zu erhitzen — nach F. Lux[14]) titrimetrisch bestimmt und gibt an, die Zusammensetzung PbO_2 bestätigt zu haben. Bei der Untersuchung von Niederschlägen, die aus Lösungen geringen Bleigehalts auf ein platiniertes Netz gefällt worden waren, soll sich dagegen nach Hollard ein höherer Sauerstoffgehalt ergeben haben, als dem (4)oxyd entspricht. Später hat A. Ipiens[15]) in der Schale abgeschiedenes Blei(4)oxyd untersucht. Er hält auch die Anwesenheit höherer Oxyde für unwahrscheinlich.

---

[13]) In älteren Veröffentlichungen — Compt. rend. **136**, 229 (1903) und 138, 142 (1904); Bull. soc. chim. **29**, 151 (1903) und **31**, 239 (1904) — vertritt H. eine andere Ansicht, als hier nach seinem Lehrbuch (1906) mitgeteilt ist. In der Literatur sind meist die neueren Ergebnisse H.s nicht angeführt.

[14]) Z. f. anal. Chem. **19**, 153 (1880).

[15]) Z. f. anal. Chem. **53**, 261 (1914). Ipiens hat ebenfalls Hollards Mitteilung von 1906 nicht zitiert.

Ich habe Versuche ausgeführt zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts von Blei(4)oxyd nach verschiedenen Titrationsmethoden [nach Lux[14]) mit Oxalsäure–Permanganat, nach Schlossberg[16]) mit Wasserstoffperoxyd, nach Diehl-Topf[17]) mit Kaliumjodid und Kaliumacetat]. Hierbei mußte ich — wie andere vor mir — feststellen, daß bei allen Methoden sehr leicht Täuschungen unterlaufen können. Der Hauptgrund ist, daß infolge der Reaktionsträgheit des Blei(4)oxyds die Bestimmung so lange Zeit erfordert, daß Nebenreaktionen das Resultat störend beeinflussen.

Bei striktem Innehalten der ausgearbeiteten Vorschriften erhält man wohl technisch sehr gut brauchbare Resultate, und bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen — oft infolge Kompensation durch Fehler, die das Resultat entgegengesetzt beeinflussen —, sind auch übereinstimmende Ergebnisse nach verschiedenen Methoden zu erlangen. Im vorliegenden Falle kommt es aber außer auf sehr große Schärfe der Resultate (geringe Fehlerstreuung) besonders auf absolut richtige Werte an.[18]) Alle denkbaren Nebenreaktionen müßten deshalb ausgeschaltet werden, oder ihr störender Einfluß müßte einzeln völlig sicher in Rechnung gesetzt werden können.

Durch chemische Analyse ist also die Frage schwer zu klären, ob elektrolytisch gefälltes Blei(4)oxyd, besonders beim Arbeiten unter bestimmten Bedingungen (platiniertes Drahtnetz nach Hollard!), etwas mehr Sauerstoff enthält, als der Formel PbO_2 entspricht. S. Glasstone[19]) beschritt einen anderen Weg. Er untersuchte das elektromotorische Verhalten von Blei(4)oxyd und kam hierbei zu der Überzeugung, daß ein höheres Oxyd (PbO_3?) in sehr kleiner Menge — vermutlich in fester Lösung — im Blei(4)oxyd enthalten sei. Nach seinen Angaben zerfällt dieses Produkt beim Aufbewahren in Säuren oder Alkalien langsam, aber sehr schnell beim Erwärmen — wie zu erwarten.

Nach dem Erhitzen ist also in dem elektrolytisch auf einer Netzelektrode niedergeschlagenen Blei(4)oxyd lediglich 0,1% Nitrat nachweisbar.

Die auftretenden Überwerte sind meist größer als 0,1%, da beim Erhitzen nicht alles Wasser entweicht. Im einzelnen geben die Versuche Aufschluß, welche die Abhängigkeit des Niederschlagsgewichtes von den Abscheidungs- und Trocknungs-

[16]) Z. f. anal. Chem. **41**, 740 (1902).

[17]) Z. f. anal. Chem. **19**, 306 (1880) und **26**, 296 (1887).

[18]) Auf Ipiens Ergebnisse möchte ich nicht näher eingehen, da mir meine wenigen Versuche noch kein sicheres Urteil gestatten. Es sei nur erwähnt, daß Ipiens zwar seine Resultate auf 0,01% genau angibt, den Verbrauch an Titrierflüssigkeit aber nur auf 0,5% (!) genau bestimmt hat.

[19]) Die physikalische Chemie der Bleioxyde, Journ. Chem. Soc. London **121**, 1469 und 2091 (1922).

bedingungen zeigen. R. O. Smith[4]) und Sand[5]) haben als erste diese Frage näher untersucht.

Während Hollard nur kurze Zeit bei 200° trocknete, badete Smith erst mit Alkohol und mit Äther und erhitzte dann Mengen entsprechend 0,25 g Blei 30 Minuten auf 200°, doppelt so große auf 230°: Die Zusammensetzung blieb in beiden Fällen bei weiterem Erhitzen unverändert, ja sogar dann, wenn der Niederschlag 2—3 Stunden einer um 40° höheren Temperatur ausgesetzt wurde.

Sand wies besonders darauf hin, daß das Blei(4)oxyd bei 200° die Fähigkeit hat, Wasserdampf aufzunehmen. Nach seiner Meinung sind die Abweichungen in den Angaben der verschiedenen Autoren durch Nichtbeachten dieser Fehlerquelle entstanden. Bei höherer Temperatur — mindestens 230° — soll nach Sand die Gefahr der Aufnahme von Feuchtigkeit nicht mehr groß sein; er vermeidet aber höheres Erhitzen, um nicht Zersetzung des Blei(4)oxyds herbeizuführen.

Aus Sands Versuchen ergibt sich ferner, daß das Niederschlagsgewicht besonders stark abhängig ist von der Abscheidungstemperatur (vgl. S.s Angaben, Tabelle 1). Sand hat in Vorschlag gebracht, die Abscheidung des Blei(4)oxyds bei möglichst hoher Temperatur vorzunehmen, dann die Elektrode nur mit Alkohol und mit Äther zu baden und rasch über dem Bunsenbrenner zu trocknen. Abgesehen von den schon erwähnten Nachteilen des Elektrolysierens bei erhöhter Temperatur kommt hier hinzu, daß die Änderung des Wassergehalts bei kleinen Schwankungen der Abscheidungstemperatur groß ist; der Faktor ändert sich nach Sand z. B. zwischen 90° und 95—97° um 0,2%. Sehr genaue Ergebnisse lassen sich deshalb auf diesem Wege nicht erhalten.

Zur Ergänzung dieser Literaturangaben führte ich einige Versuche durch Erhitzen von Blei(4)oxydniederschlägen aus, die ich nach meinen Abscheidungsbedingungen auf eine Netzelektrode gefällt hatte.[20]) Unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Sand trocknete ich bei mindestens 230° und unternahm auch einige zunächst orientierende Versuche bei 260°.

Tabelle 2

Vers. Nr.	Erh.-Temp.	Dauer d. Erh. (Min.)	Gew. d. Nd. (g)	Pb-Menge errechn. (g)	Abweich. v. Sollw. (mg)	Abweich. v. Sollw. (%)
1	260°	12	0,2828	0,2440	+1,3	+0,53
		30	0,2822	0,2435	+0,8	+0,33
		70	0,2815	0,2429	+0,2	+0,08
		130	0,2813	0,2427	±0,0	±0,00
		250	0,2812	0,2426	−0,1	−0.04
		450	0,2810	0,2424	−0,3	−0,12
		650	0,2808	0,2423	−0,4	−0,16

[20]) Über die Art des Erhitzens wird im nächsten Abschnitt berichtet werden.

Bei 260° tritt nach anfänglich raschem Abfall bald ein sehr langsames, gleichmäßiges Abnehmen des Gewichts durch weiteres Erhitzen ein. Es hat sich in vielen Parallelversuchen mit gleichen Bleimengen gezeigt, daß nach etwa zweistündigem Erwärmen auf 260° das Gewicht der Niederschläge innerhalb der Grenzen der Wägefehler auch gleich war. Völlig gleichgültig war es, ob die noch feuchte Elektrode sofort nach der Elektrolyse in den Trockenofen gebracht wurde, oder ob sie erst 1—2 Tage an der Luft hing. Auch während des Trocknens brauchte auf Abschluß von Feuchtigkeit kein besonderer Wert gelegt zu werden.

Der Bleigehalt eines 2 Stunden bei 260° getrockneten Blei(4)oxydniederschlags läßt sich also mit Hilfe eines empirischen Faktors aus dem Niederschlagsgewicht sehr genau bestimmen. Der Faktor hat nach meinen Versuchen (vgl. Abschnitt 3) den Wert 0,8627. Um zu zeigen, welchen Einfluß die Erhitzungsdauer hat, ist in Spalte 5 der Tabelle für die verschiedenen Trocknungszeiten angegeben, welche Bleimenge sich bei Benutzung des Faktors aus dem Niederschlagsgewicht errechnen würde. Die Abweichungen vom Sollwert zeigen die Spalten 6 und 7.

Tabelle 3 zeigt den Trocknungsverlauf von drei Versuchen, bei denen die Elektrode zuerst einige Zeit auf 230° erhitzt wurde. Die Werte in Spalte 5 sind zum Vergleich mit demselben Faktor errechnet worden.

Bei Versuch 3 und 4 wurde die Elektrode vor dem Erhitzen in Alkohol und darauf in Äther gebadet. Die Ergebnisse zeigen, daß diese Vorbehandlung keinen Vorteil bringt, da hierdurch scheinbar nur äußerlich anhaftendes Wasser dem Niederschlag entzogen wird. Nach dem Erhitzen auf 230° ergaben sich stets in kurzer Zeit ziemlich konstante Werte in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von R. O. Smith.

Besonders auffallend ist die geringe Gewichtsabnahme bei 260°, wenn ein Erhitzen auf 230° vorhergegangen ist. So wurde z. B. bei Versuch 2 die Elektrode 11 Stunden auf 230° und anschließend $4^1/_2$ Stunden auf 260° erhitzt, und trotzdem ist der mit dem Faktor berechnete Wert höher als bei anderen Proben nach nur zweistündigem Erhitzen sofort auf 260°.

Tabelle 3

Vers. Nr.	Erh.-Temp.	Dauer d. Erh.(Min.)	Gew. d. Nd. (g)	Pb-Menge errechn. (g)	Abweich. v. Sollw. (mg)	Abweich. v. Sollw. (%)
2	230°	10	0,2539	0,2190	+0,9	+0,41
		30	0,2538	0,2190	+0,9	+0,41
		70	0,2536	0,2188	+0,7	+0,32
		130	0,2536	0,2188	+0,7	+0,32
		250	0,2536	0,2188	+0,7	+0,32
		470	0,2536	0,2188	+0,7	+0,32
		650	0,2535	0,2187	+0,6	+0,27
	260°	770	0,2535	0,2187	+0,6	+0,27
		920	0,2534	0,2186	+0,5	+0,23
3	Alkohol/Äther		0,2558	0,2207	+1,4	+0,64
	230°	30	0,2552	0,2202	+0,9	+0,41
		60	0.2551	0,2201	+0,8	+0,37
		120	0,2549	0,2199	+0,6	+0,27
		240	0,2547	0,2197	+0,4	+0,18
		540	0,2548	0,2198	+0,5	+0,23
	260°	660	0,2548	0,2198	+0,5	+0,23
4	Alkohol/Äther		0,2573	0,2220	+2,2	+1,00
	230°	30	0,2560	0,2209	+1,1	+0,50
		60	0,2558	0,2207	+0,9	+0,41
		120	0,2556	0,2205	+0,7	+0,32
		240	0,2555	0,2204	+0,6	+0,27
	260°	360	0,2553	0,2202	+0,4	+0,18

Weitere Versuche sollten feststellen, ob bei Abscheidung nach meinen Bedingungen der Umrechnungsfaktor von der abgeschiedenen Bleimenge abhängig ist. Ich fand für drei Erhitzungsstufen ($^1/_2$ Stunde auf 230°, 1 Stunde auf 230°, zwei Stunden auf 260°) und für 0,08—0,43 g Blei völlige Proportionalität zwischen der gegebenen Bleimenge und dem Gewicht des Niederschlags, also einen konstanten Umrechnungsfaktor.

Ein analoges Resultat lieferten Elektrolysen bei 60—70° unter sonst gleichen Abscheidungsbedingungen und Trocknung bei 220° für Bleimengen von 0,43 und 0,22 g (Faktor: 0,8640). Für 0,08 g Blei waren die Resultate innerhalb der Fehlergrenze ein wenig höher.

Diese Ergebnisse gehen parallel mit denen von Hollard und Bertiaux und von Sand (vgl. Tabelle 1). Die S. 296 erwähnten Unterschiede in den Literaturangaben beruhen wohl darauf, daß die Abscheidungsbedingungen bei den Versuchen verschieden waren. Augenscheinlich erhält man das

Blei(4)oxyd aus heißer Lösung in dichterer Beschaffenheit als aus kalter. Ferner scheidet es sich in einer Schale in kompakter Form ab, während auf dem Netz ein viel feiner verteiltes Produkt entsteht. Je nach den Fällungsbedingungen hat also das abgeschiedene Blei(4)oxyd eine andere Beschaffenheit, und infolgedessen ist auch sein Verhalten beim Erhitzen etwas verschieden.

S. 297/298 wurde betont, daß wahrscheinlich bei der Hydrolyse der $Pb^{\cdots\cdot}$-Ionen primär hydratisches (4)oxyd entsteht. Die chemische Wasserbindung dürfte jedoch ziemlich locker sein, wie die geringen und schwankenden Überwerte nach Trocknung des Niederschlags mit Alkohol und Äther vermuten lassen (vgl. auch R. O. Smith, a. a. O.). Bei 230° wird ein Hydrat kaum noch existieren.

Zu bedenken ist, daß die Hydroxyde der 4. Gruppe des periodischen Systems fast ausschließlich in kolloidalem Zustande auftreten. Bei der Entwässerung des hydratischen Blei(4)oxyds durch Kataphorese (S. 298) werden sich Häutchen und einzelne durch winzige Hohlräume getrennte Schichten bilden („Abblättern" des PbO_2!), durch die das eingeschlossene Wasser beim Erhitzen nur schwer entweichen kann.

Sucht man nach der Arbeitsweise von R. O. Smith, A. Fischer und A. Vossen einen möglichst dichten und kompakten Niederschlag zu gewinnen, so enthält das Blei(4)-oxyd von vornherein wenig Wasser. Diese Spuren können aber beim Erhitzen um so schwerer entweichen, je dicker die niedergeschlagene Schicht ist: Die Überwerte steigen stärker als proportional zur abgeschiedenen Bleimenge an.

Die von Hollard, Bertiaux, Sand und mir untersuchten Blei(4)oxydfällungen waren offenbar poröser, so daß die Proportionalität zwischen Bleigehalt und Niederschlagsgewicht beim Erhitzen bestehen bleibt.

Bei 230° kommt die Wasserabgabe praktisch zum Stillstand, ohne daß das Blei(4)oxyd alle Feuchtigkeit abgegeben hat. Vermutlich bleibt der letzte Wasserrest in den feinen Poren und Hohlräumen adsorbiert. Nach Sand[5]) nimmt der Niederschlag bei 200° aus feuchter Luft noch bis 1,7% Wasser auf, das er auch bei 280° in einem sorgfältig getrockneten

Luftstrom nur äußerst langsam verliert.[21]) Bei 260° und höheren Temperaturen, wo ohne Zweifel schon Zersetzung des Blei(4)oxyds erfolgt, geht die Wasserabgabe nach meinen eigenen Versuchen nur langsam von statten.

Von dem PbO_2-Präparat, dessen Herstellung S. 298 beschrieben ist (85,79% Pb-Gehalt), wurden Wasserabgabe und Zerfall längere Zeit hindurch verfolgt.

Die Erwärmung geschah in einem elektrischen Ofen im Porzellantiegel, dessen Deckel eine Öffnung zur Einführung des Thermometers und eines Zuleitungsrohres für Luft hatte. Letztere war von Kohlensäure und Wasser auf die übliche Art befreit worden und wurde durch eine lange Spirale im Ofen genügend vorgewärmt. Um das Eindringen fremder Luft möglichst zu verhindern, wurde die Ofenöffnung mit einer Glimmerplatte und Asbestpapier bedeckt, so daß gerade noch die eingeleitete Luft (etwa 2 Blasen pro sec) entweichen konnte.

Außer einigen Vorversuchen wurde ein Versuch 500 Stunden lang durchgeführt. $9^1/_2$ Stunden wurde auf 260° erhitzt, weitere $3^1/_2$ auf 280° und dann bis zum Ende des Versuchs auf etwa 320—350°. Das Ergebnis ist aus der Kurve Fig. 2 ersichtlich. Die Lage der Kreuze und Kreise veranschaulicht die Gewichtsabnahme des eingewogenen Blei(4)oxyds nach der jeweiligen Erhitzungsdauer. Während der Zeit, in der die Wägeergebnisse durch Kreise eingetragen sind, wurde statt des Luftstroms gereinigter Stickstoff in den elektrischen Ofen geleitet.

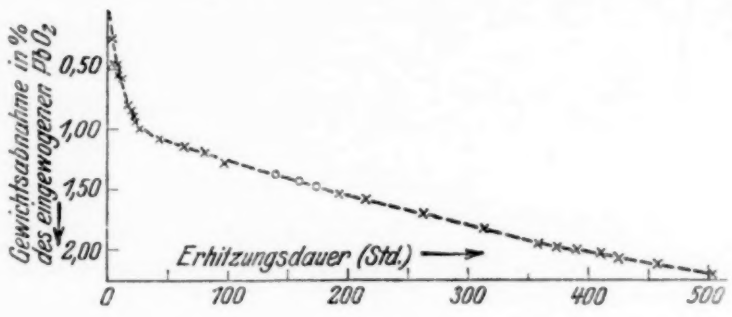


Fig. 2

Das Präparat war vor der Verwendung etwa 8 Stunden bei 100—110° getrocknet worden, um äußerlich anhaftende Feuchtigkeit zu entfernen und eventuell vorhandenes höheres Oxyd zu zersetzen. Unter Annahme des Sauerstoffgehaltes entsprechend der Formel PbO_2 und unter Berücksichtigung

[21]) Vgl. auch J. Lindner, Ber. 59, 2561 (1926): Adsorbierte Kohlensäure wird in einem feuchten Luftstrom rasch abgegeben, wobei nach Ls Ansicht an Stelle der Kohlensäure Wasser adsorbiert wird.

des Nitratbefundes von 0,16% (S. 299) ergibt sich als Differenz zu 100,0%, daß im Präparat etwa 0,8% Wasser enthalten war. Das Auftreten eines Knickpunktes in der Kurve bei einer Gewichtsabnahme von etwa 1% läßt vermuten, daß in den ersten 25 Stunden des Erhitzens das Wasser unter gleichzeitiger schwacher Zersetzung des Blei(4)-oxyds entwichen ist. Beim Fortgang des Versuches erfolgt weiterhin die thermische Dissoziation äußerst träge und wird auch durch die Verminderung des Sauerstoffpartialdruckes im Gasraum infolge des Einleitens von Stickstoff in den elektrischen Ofen nicht merklich beschleunigt.[22])

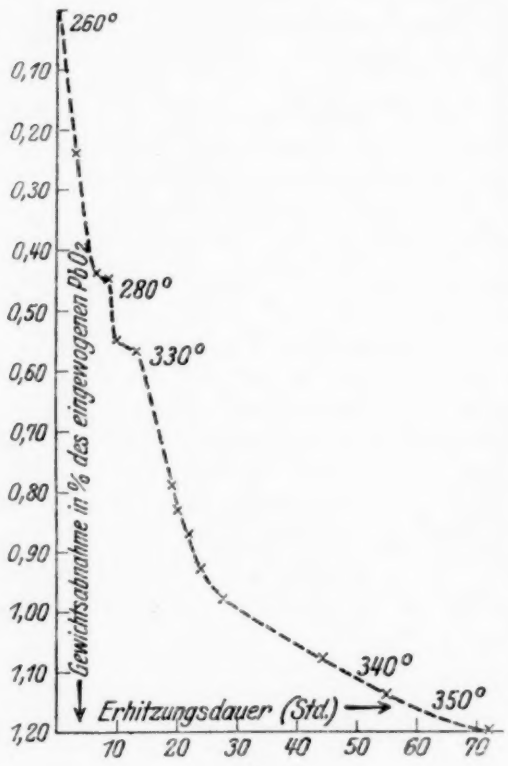


Fig. 3

Die Zeichnung Fig. 3 zeigt in vergrößertem Maßstabe den Anfangsverlauf der Kurve nochmals. Diese geht, wie aus der Abbildung ersichtlich, nach längerem Erhitzen des PbO_2 auf 260° bzw. 280° schon zu einem flachen Verlauf über, ohne daß alles okkludierte Wasser entwichen sein kann.

3. Feststellung des analytischen Faktors. Arbeitsweise beim Trocknen der Elektrode. Nachprüfung des Faktors durch Sulfatbestimmungen

Für die analytische Bestimmung ist es von Vorteil, daß bei Abscheidung des Blei(4)oxyds aus kalter Lösung am Platinnetz nach den vorigen Ausführungen ein Nieder-

[22]) Vgl. hierzu W. Reinders u. L. Hamburger, Z. f. anorg. Chem. 89, 71 (1914), die zur Erklärung annehmen, daß feste Lösungen von PbO und PbO_2 entstehen.

schlag entsteht, der unabhängig von der Bleimenge und auch unabhängig von kleineren Schwankungen der Abscheidungsbedingungen ein völlig gleichartiges Verhalten zeigt. Es ist unerheblich, daß die im empirischen Faktor einbeschlossene Korrektur für den Wassergehalt im Falle der Elektrolyse bei Zimmertemperatur größer ist als beim Arbeiten mit heißem Elektrolyten, da sich der empirische Faktor sehr genau bestimmen ließ.[23]) Die Gefahr der Okklusion ist bei Verwendung eines Platinnetzes als Anode in kalter Lösung nicht merklich größer als in heißer, wie die Untersuchung auf Nitrat (S. 298) und die Ergebnisse vieler Elektrolysen in Gegenwart von Alkalinitrat (s. Abschnitt 4a) zeigen.

Als Trocknungstemperatur ist mindestens 230° zu wählen. Nach einer halben Stunde findet man beim Erhitzen auf diese Temperatur in Parallelversuchen gleiche Werte, obwohl noch keine Gewichtskonstanz erreicht ist. Dies ist nach einer Stunde der Fall, wie Tabelle 3 zeigte. Noch besser übereinstimmende Ergebnisse erhält man bei zweistündigem Erhitzen des Niederschlags sofort auf 260°.

Zur Bestimmung der Umrechnungsfaktoren diente ein mehrere Male umkrystallisiertes, gut getrocknetes Bleinitratpräparat. Von je 0,5 g wurde der Bleigehalt als Sulfat bestimmt und 67,39 bzw. 67,43% PbO gefunden, statt 67,39% Sollwert. Da sich das Salz klar in Wasser löste, also keine basischen Bestandteile enthielt, wurde mit 100,00% $Pb(NO_3)_2$-Gehalt gerechnet.

Mit diesem Präparat wurden die in der Tabelle 4 zusammengestellten Elektrolysen ausgeführt und die Umrechnungsfaktoren als Mittelwerte der Verhältnisse von gegebener Bleimenge zum Gewicht des Blei(4)oxydniederschlags ermittelt. Sie betragen für

½	Stunde	Erhitzen	auf 230°:	0,8580
1	„	„	„ 230°:	0,8589
2	Stunden	„	„ 260°:	0,8627

Mit den Faktoren sind in Tabelle 4 aus den Blei(4)oxydgewichten die gefundenen Bleiwerte errechnet worden. Die

[23]) L. W. Winkler hat in neuerer Zeit aus ähnlichen Überlegungen viele Bestimmungsmethoden in die analytische Chemie eingeführt, bei denen durch Benutzung von Korrekturfaktoren schärfere Resultate erzielt werden können als bei bisherigen Verfahren ohne Korrekturen.

Abweichungen von den gegebenen liegen meist, beim Erhitzen der Elektrode auf 260° stets, innerhalb der Wägefehler, da ja bei jeder Bestimmung vier Wägungen (auf 0,1 mg genau) nötig waren.

Tabelle 4

a) Erhitzen auf 230°.

1. Wägung nach $^1/_2$ Stunde Trocknen, mit Faktor 0,8580 berechnet.
2. „ „ 1 „ „ „ „ 0,8589 „

Gegeben		Gef. 1. Wäg.		Abweich.		Gef. 2. Wäg.		Abweich.	
$Pb(NO_3)_2$	ber. Pb	PbO_2	ber. Pb	(mg)	(%)	PbO_2	ber. Pb	(mg)	(%)
0,1393	0,0872	0,1019	0,0874	+0,2	+0,2	0,1017	0,0874	+0,2	+0,2
0,1379	0,0863	0,1005	0,0862	−0,1	−0,1	0,1004	0,0862	−0,1	−0,1
0,1394	0,0872	0,1015	0,0871	−0,1	−0,1	0,1014	0,0871	−0,1	−0,1
0,3509	0,2195	0,2557	0,2194	−0,1	−0,05	0,2554	0,2194	−0,1	−0,05
0,3518	0,2201	0,2566	0,2202	+0,1	+0,05	0,2564	0,2202	+0,1	+0,05
0,3522	0,2203	0,2567	0,2203	±0,0	±0,00	0,2564	0,2202	−0,1	−0,05
0,6912	0,4324	0,5036	0,4321	−0,3	−0,07	0,5032	0,4322	−0,2	−0,05
0,6908	0,4322	0,5047	0,4330	+0,8	+0,18	0,5040	0,4329	+0,7	+0,16
0,6912	0,4324	0,5048	0,4331	+0,7	+0,16	0,5042	0,4330	+0,6	+0,14
0,6889	0,4310	0,5016	0,4304	−0,6	−0,14	0,5011	0,4304	−0,6	−0,14

b) Erhitzen auf 260°.

Gegeben		Gefunden		Abweichungen	
$Pb(NO_3)_2$	ber Pb	PbO_2	ber. Pb	(mg)	(%)
0,1382	0,0865	0,1003	0,0865	±0,0	±0,0
0,1418	0,0887	0,1026	0,0885	−0,2	−0,2
0,1386	0,0867	0,1007	0,0869	+0,2	+0,2
0,4037	0,2526	0,2929	0,2527	+0,1	+0,04
0,4096	0,2562	0,2968	0,2560	−0,2	−0,08
0,4093	0,2561	0,2969	0,2561	±0,0	±0,00
0,6908	0,4322	0,5009	0,4321	−0,1	−0,02
0,6960	0,4354	0,5048	0,4355	+0,1	+0,02
0,6898	0,4315	0,5002	0,4315	±0,0	±0,00

Wie schon betont, ist für besonders genaue Analysen das Erhitzen auf **260°** vorzuziehen.

Die Arbeitsweise war im einzelnen folgende:

Zum Erhitzen diente ein Trockenblock aus Elektronmetall mit axialer Bohrung zur Aufnahme der Elektrode

(vgl. Fig. 4). In einer kleineren Bohrung steckte das Thermometer. Der Stiel der Elektrode wurde mit einer Klemmschraube an einem Kupferdraht befestigt, der in einem Stativ vertikal beweglich angebracht war, so daß die Elektrode in die Bohrung des Heizblocks hinabgelassen werden konnte, die dann durch übergelegte Objektträger und Asbestpapierstückchen lose verschlossen wurde.

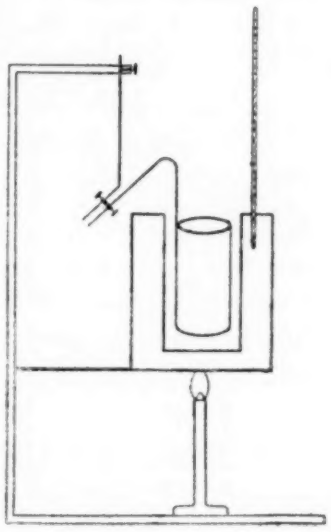


Fig. 4

War das Erhitzen beendet, so wurde die Elektrode zum Abkühlen unter eine Glasglocke gehängt, in der ein Schälchen mit Chlorcalcium stand. Etwa $^1/_2$ Stunde darauf wurde das Platinnetz in den Wägeraum gebracht, und nach 5 Minuten weiteren Hängens an der Luft wurde sein Gewicht festgestellt.[24]) Die Tara wurde nach der Bestimmung unter gleichen Bedingungen ermittelt.

Erwähnt sei noch, daß nur Gewichte benutzt wurden, die mit von der Reichsanstalt geeichten verglichen und entsprechend korrigiert worden waren. Ebenso wurden die Thermometer geprüft.

In einem besonderen Versuch wurde beim Trocknen des Blei(4)-oxyds ein zweites geprüftes Thermometer direkt an die Elektrode gebracht. Es zeigte dieselbe Temperatur wie das in der Bohrung des Heizblocks befindliche. Die Trockentemperatur ließ sich bequem auf 5° genau einhalten; kurze größere Schwankungen schadeten aber, wie der Versuch zeigte, auch nichts.

Zur völlig unabhängigen Nachprüfung der oben mitgeteilten Werte für die Umrechnungsfaktoren wurde als genaueste Methode die Bleisulfatbestimmung herangezogen.

Nach den Angaben von F. P. Treadwell[25]) wurde der

[24]) Ohne letztere Wartezeit ergab sich ein um etwa 0,3 mg kleineres Gewicht, das rasch zunahm und bereits nach 3 Minuten einen annähernd konstanten Wert erreichte. — Das Blei(4)oxyd haftet fest genug auf dem Netz, daß man dieses auch vorsichtig in einen Exsiccator — etwa auf weißes Glanzpapier — legen kann, statt es unter eine Glasglocke zu hängen. Für besonders genaue Analysen ist jedoch das Aufhängen vorzuziehen.

[25]) Quantitative Analyse S. 144 (1919).

Bleisulfatniederschlag $1^1/_2$ Stunde entweder mit dem Teclubrenner im Luftbad oder im elektrischen Ofen auf 600° erhitzt. Zuvor überzeugte ich mich selbst davon, daß auch längeres Erhitzen oder Temperaturerhöhung auf 700° keine merkliche weitere Gewichtsabnahme hervorrief. Nochmaliges Abrauchen mit etwas konz. Schwefelsäure und kürzeres Erhitzen ergab nur eine Gewichtszunahme von 0,1 mg.

Zu den endgültigen Versuchen diente das des öfteren schon erwähnte, etwa 0,8% Wasser enthaltende Blei(4)oxydpräparat. Die nötigen Daten sind in folgender Weise gewonnen worden:

a) Sulfatbestimmungen. Lösen des eingewogenen PbO_2 in verdünnter Salpetersäure + Hydroperoxyd, Fällen in großem Volumen, Eindampfen, Überführen in Tiegel und Bestimmung im elektrischen Ofen bei 600°.

Aus dem Sulfatgewicht berechneter Pb-Gehalt des Präparates:

85,71 85,73, im Mittel: 85,72%.

b) Wie oben, nur statt im elektrischen Ofen mit Teclubrenner bis zur Gewichtskonstanz erhitzt:

Ber. Pb-Gehalt: 85,90 85,76, im Mittel 85,83%.

c) Nach dem Auflösen des abgewogenen PbO_2 Elektrolyse. 2 Stunden Trocknen bei 260°. Gewicht des dann gewogenen Niederschlages in Prozenten des eingewogenen PbO_2:

99,39 99,47 99,36 99,45, im Mittel: 99,42%.

d) Nach Wägung der elektrolytischen Niederschläge (c) wurden diese von der Elektrode abgelöst und eine Sulfatbestimmung des Bleigehalts wie bei a) ausgeführt:

Ber. Pb-Gehalt des Präparates:

85,98 85,73 85,74, im Mittel: 85,82%.

Als Mittelwert aller unter a), b) und d) mitgeteilten Bestimmungen des Bleigehalts findet man 85,79%. Das Verhältnis 85,79 : 99,42 ergibt als Wert des Faktors zur Berechnung des Bleigehalts in bei der Elektroanalyse erhaltenem Blei(4)oxyd

0,8629

in sehr guter Übereinstimmung mit dem Wert der Bleinitratelektrolysen

0,8627.

4. Besondere Fälle der elektrolytischen Bleibestimmung

a) Gegenwart von Ammonium- und Alkalinitraten

1907 vertrat G. Vortmann[26]), gestützt auf eine große Anzahl von Beleganalysen, die Ansicht, im Elektrolyten gelöste Metallsalze mit Ausnahme von Kupferverbindungen, beeinflußten die Blei(4)oxydabscheidung aus stationärem Elektrolyten ungünstig. Die Bleiniederschläge sollten Einschlüsse enthalten. Auch Ammonium- und Alkalinitrate sollten zu hohe Bleiwerte bedingen. Für Zusätze von 0,3 g Salz und Elektrolyse bei 60° betragen die angegebenen Abweichungen 0,9—1,4 mg; wurde ohne Erhitzen elektrolysiert, so waren die Ergebnisse bis zu 8,2 mg (1,5 %) zu hoch.

Meines Wissens sind diese Angaben experimentell für bewegten Elektrolyten noch nicht hinreichend ergänzt worden. Classen[1]) und E. F. Smith[1]) weisen besonders auf Vortmanns Arbeit hin, geben jedoch die Trennungen als möglich an, ohne selbst Belege hierfür anzuführen. W. D. Treadwell[1] hält Abscheidung aus heißer Lösung und geringe Stromdichte für nötig und konnte praktisch reine Niederschläge bei Anwesenheit von 0,5 g Ammonsulfat mit 0,05 Amp. Normaldichte erhalten. Tab. 5 (S. 312) gibt die bei meinen Elektrolysierbedingungen und Trocknung bei 260° erhaltenen Werte wieder. Es wurde so viel reinstes Salz (Reagaranpräparat der Firma de Haën) zugesetzt, daß der Elektrolyt 0,32 normal an dem betreffenden Nitrat wurde.

Die Ergebnisse lassen außerhalb der Fehlergrenzen keinen störenden Einfluß der Nitratzusätze erkennen. Bei einer mikrochemischen Prüfung des bei Anwesenheit von Natriumnitrat gefällten Blei(4)oxyds auf Natrium erhielt ich ein ungewisses Resultat. Vortmann gibt an, bei Abscheidung des Blei(4)-oxyds aus Alkalinitratlösung im Niederschlag NO_3' nachgewiesen zu haben, und sieht diese Einschlüsse als Grund seiner Überwerte an. Ich konnte keinen vermehrten Nitratgehalt feststellen (vgl. S. 298).

---

[26]) Ann. Chem. **351**, 283 (1907).

Tabelle 5

Zusatz	Gegeben		Gefunden		Abweich.	
	$Pb(NO_3)_2$	ber. Pb	PbO_2	ber. Pb	(mg)	(%)
$NaNO_3$ (2,6 g)	0,3546	0,2218	0,2570	0,2217	−0,1	−0,04
	0,3541	0,2215	0,2570	0,2217	+0,2	+0,08
	0,3734	0,2336	0,2708	0,2336	±0,0	±0,00
	0,3512	0,2197	0,2550	0,2200	+0,3	+0,12
				i. M.	+0,1	+0,04
KNO_3 (3,1 g)	0,3516	0,2200	0,2549	0,2199	−0,1	−0,04
	0,3505	0,2193	0,2542	0,2193	±0,0	±0,00
	0,3512	0,2197	0,2549	0,2199	+0,2	+0,08
				i. M	+0,0	+0,01
NH_4NO_3 (2,5 g)	0,3515	0,2199	0,2530	0,2200	+0,1	+0,04
	0,3499	0,2189	0,2538	0,2190	+0,1	+0,04
	0,3531	0,2209	0,2558	0,2207	−0,2	−0,08
				i. M.	±0,0	±0,00

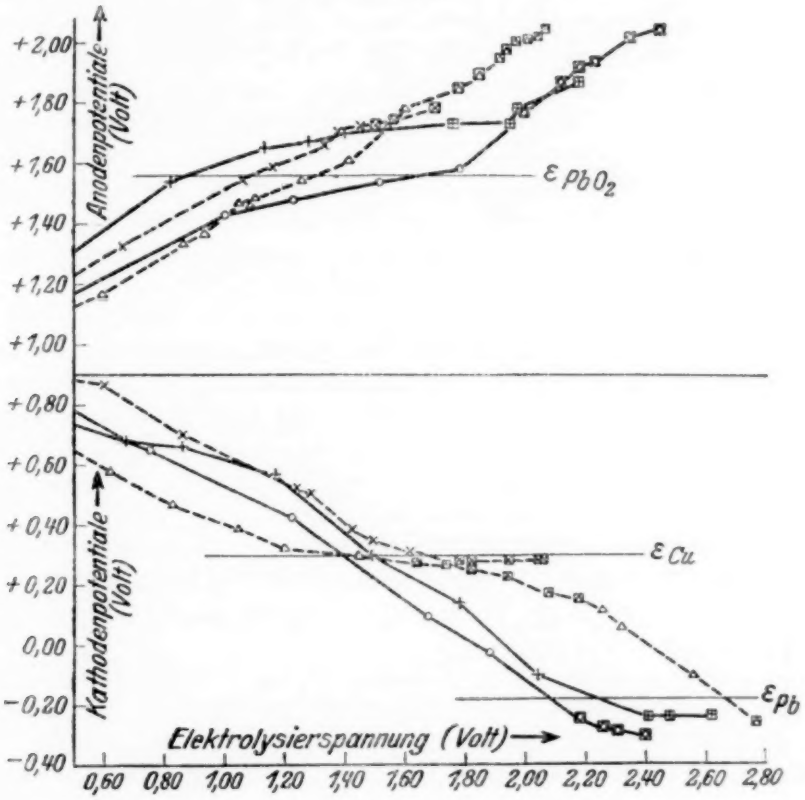
b) Gegenwart von Chlorion

Bei der Elektrolyse mehrerer Bleinitratlösungen, die Kaliumnitrat (gewöhnliches Handelsprodukt) enthielten, stellte ich unvollständige Abscheidung fest. Außerdem schied sich ein Teil des Bleis kathodisch aus, und das Blei(4)oxyd haftete nicht an der Anode. Nach längerem Suchen fand ich, daß das abweichende Verhalten an einem Chloridgehalt des Kaliumnitrats lag. Wurde eine Bleinitratlösung vor der Elektrolyse $^1/_{100}$ normal an Cl′ gemacht und dann auf die übliche Weise elektrolysiert, so zeigten sich die gleichen Störungen. Die Blei(4)oxydbildung trat deutlich langsamer ein als sonst, und beim Vergrößern der Stromstärke auf 1,5 Amp. fand reichlich kathodische Bleiabscheidung statt, die nur durch Anwendung etwa der doppelten Menge Salpetersäure verhindert werden konnte.

Vortmann[26]) gibt an, in Gegenwart von Chlorion zu hohe Bleiwerte erhalten zu haben (0,5 %). Classen[1]) bestätigt diesen Befund. Nur W. D. Treadwell[1]) erwähnt, daß ein Cl′-Zusatz die Blei(4)oxydabscheidung stark hemme.[27])

[27]) Ähnlich hemmenden Einfluß haben nach Neumann (Chem. Ztg. 20, 382) auch Arsen und Selen.

Um einen näheren Einblick in den Mechanismus der elektrolytischen Vorgänge zu erhalten, beobachtete ich den Verlauf des **Kathoden- und Anodenpotentials** bei steigender Badspannung für Cl'-freie Lösungen und solche, die in bezug auf Cl' 0,00455 normal waren (Fig. 5).



Erläuterungen:

— + — Lösung enthielt 0,3 g $Pb(NO_3)_2$/110 ccm.

— ○ — „ „ 0,3 g $Pb(NO_3)_2$/110 ccm u. war an Cl' 0,00455 n.

– – × – – „ „ 0,3 g $Pb(NO_3)_2$ + 1 g $Cu(NO_3)_2 . 6H_2O$/110 ccm.

– – △ – – „ „ 0,3 g $Pb(NO_3)_2$ + 1 g $Cu(NO_3)_2 . 6H_2O$/110 ccm und war an Cl' 0,00455 n.

——ε Potential, bei dem eben Abscheidung erfolgen kann [für Cu und Pb berechnet aus den Normalpotentialen, für PbO_2 aus Messungen von Cumming[28])].

Umrandung der Zeichen bedeutet, daß bei diesem Potential Abscheidung auf der Elektrode sichtbar oder deutlich aus dem Verlauf des Ruhepotentials nachweisbar war.

Fig. 5

[28]) Abhandlg. d. Deutschen Bunsenges. **5** (1911).

Alle Lösungen enthielten die von mir stets angewandte Salpetersäurekonzentration. Zur Messung diente die Netzelektrode, die also entweder als Anode oder als Kathode benutzt wurde. Als Hilfselektrode gebrauchte ich bei der Messung eine Hg/Hg_2SO_4, H_2SO_4 (0,5 molar)-Elektrode, deren Potential gegen die normale Wasserstoffelektrode +0,70 Volt beträgt.[28]) In Fig. 5 sind als Ordinaten die Potentialwerte der Netzelektrode eingetragen, die mit diesem Wert aus der EMK. der gemessenen Kette errechnet worden sind. Nach jeder Messung wurde der Elektrolysierstrom unterbrochen und unter Beobachtung des Ruhepotentials gewartet, bis der Polarisationsstrom verschwunden war.

Der Chlorionenzusatz macht sich, bevor irgend eine sichtbare Abscheidung auf den Elektroden erfolgt, anodisch und kathodisch durch Verschiebung der Potentialwerte nach der negativen Seite bemerkbar. Demzufolge tritt in Anwesenheit von Chlorion die Fällung von Kupfer oder Blei schon bei geringerer, Bildung von Blei(4)oxyd erst bei höherer Badspannung ein als in rein salpetersaurer Lösung.[29])

Wie schon bei den Elektrolysen beobachtet, wurde die Blei(4)oxydabscheidung in Gegenwart einer Spur von Salzsäure außerdem ungleichmäßig, blätterte ab und löste sich nach Abstellen des Elektrolysierstromes verhältnismäßig rasch wieder auf. Die im Vergleich zur Bleikonzentration winzige Salzsäuremenge hat also eine auffallend lange Wirkung. Wenn Chlorion durch anodische Oxydation in elementares Chlor übergeht, so scheint letzteres doch wieder in die Lösung zu gelangen und zu Chlorion regeneriert zu werden.[30]) Eine ähnliche Verschiebung der Kathoden- und Anodenpotentialkurve in Cl′-haltiger Lösung trat übrigens auch bei Versuchen mit Kupfernitrat, Salpetersäure und Salzsäure (0,00455 normal) auf.

Das Blei(4)oxyd ist — wie ebenfalls in Fig. 5 angedeutet — noch nicht beim berechneten Abscheidungspotential nachweisbar, sondern erst bei höherer Anodenspannung. Dies liegt natürlich daran, daß dauernde Bildung von Blei(4)-oxyd erst erfolgen kann, wenn gleichzeitig kathodisch das Abscheidungspotential des Kupfers bzw. des Bleis erreicht ist. Die Ruhepotentiale der mit Blei(4)oxyd bedeckten Anode[31]) stimmten dagegen annähernd mit dem berechneten Wert (1,56) überein.

---

[29]) W. D. Treadwell (a. a. O.) erwähnt ebenfalls die depolarisierende Wirkung des Cl′ auf das Anodenpotential.

[30]) Es ist daran zu denken, daß das gebildete Chlor sich in der Flüssigkeit löst und kathodisch wieder reduziert werden kann. — Erwähnt sei noch, daß das Cl′ neben dem elektrochemischen Einfluß einen rein chemischen haben könnte, etwa durch Reduktion des intermediär auftretenden $Pb^{\cdots\cdot}$ nach der Gleichung: $Pb^{\cdots\cdot} + 2Cl' \rightleftharpoons Pb^{\cdot\cdot} + Cl_2$. Eine endgültige Entscheidung hierüber werden vielleicht spätere Versuche bringen.

[31]) Diese wurden nach Unterbrechen des Elektrolysierstromes gemessen; die Werte schwankten zwischen 1,54 und 1,58 in Cl′-freier und zwischen 1,55 und 1,66 in Cl′-haltiger Lösung.

Für die Bleibestimmung ergibt sich also die Forderung, bei Anwesenheit von Chloriden diese durch mehrfaches Abdampfen mit Salpetersäure vor der Elektrolyse zu zerstören. Dann entstehen keine Schwierigkeiten mehr. Da Salzsäure in einer Konzentration von 0,00455 normal, also in Mengen von 9 mg HCl, schon Störungen hervorruft, ist darauf zu achten, daß die zur Elektrolyse verwandte Salpetersäure frei von Cl′ ist.

Daß Vortmann und Classen zu hohe Werte erhielten, muß in anderen Ursachen seinen Grund haben.

c) Mengen unter 10 mg Blei(4)oxyd

Bei der Bestimmung sehr kleiner Bleimengen muß das Abscheidungsverfahren natürlich entsprechend geändert werden.

Für Mengen von 10 bis etwa 0,04 mg benutzte ich zwei Elektroden, die der gewöhnlichen Netz- und Perkinelektrode in der Form nachgebildet waren, aber solche Dimensionen hatten, daß die Oberfläche der Netzelektrode nur 23 qcm betrug. Das Elektrolytvolumen war bei meinen Versuchen etwa 50—60 ccm. Die Kathode diente wieder zugleich als Rührer. Die Abscheidung wurde bei Zimmertemperatur vorgenommen. Bei einem Kupferzusatz von 20 mg war nach zahlreichen Vorversuchen die Säurekonzentration am günstigsten, wenn sie 3 ccm Salpetersäure (d 1,4) entsprach. Es wurde wieder eine entsprechende Menge verdünnte Säure benutzt, die keine Spuren Blei, salpetriger und Salzsäure enthielt. Ich elektrolysierte 20 Minuten mit 0,3 Amp. und weitere 10 Minuten mit 0,5 Amp. Wichtig ist ferner kräftiges Rühren, da sich stets nur ein geringer Teil der Flüssigkeit zwischen den Elektroden befindet, und gründliches Nachwaschen mit Wasser unter Stromdurchgang. Anfangs sieht der kathodische Niederschlag sehr dunkel aus, nimmt aber bald helle Kupferfarbe an.[32]) Die Rührelektrode muß sehr gut zentriert sein, da bei etwa eintretender Berührung der Elektroden sofort alles Blei(4)oxyd in Lösung geht.

[32]) Scheinbar scheidet sich anfangs Blei auch kathodisch ab, löst sich aber beim Fortgang der Elektrolyse völlig wieder auf. Nach Beendigung wurde bei 10 Versuchen der kathodische Niederschlag abgelöst, die gesamte Lösung eingedampft und von neuem elektrolysiert. Es schied sich kein Blei(4)oxyd ab.

Die Trocknung geschah bei 260° durch 20 Minuten langes Einhängen in den Heizblock (s. S. 309). Die Elektrode wurde dann zum Abkühlen etwa 20 Minuten unter der schon beschriebenen Glasglocke und 10 Minuten an der Kuhlmannwaage aufgehängt, bevor das Gewicht festgestellt wurde (vielleicht ist die erstere Zeit etwas reichlich gewählt). Die Tara der Anode nahm bei jeder Bestimmung etwa um 0,01 mg ab.

Für besondere Zwecke prüfte ich nach, ob die Abscheidung auch aus konz. Natriumnitratlösung gelingt. Die betreffenden Proben enthielten 17 g reinstes Salz in 50 ccm; die Lösungen waren also an $NaNO_3$ 4 normal. Tabelle 6 zeigt die Beleganalysen.[33])

Tabelle 6

Gegeben Bleinitratlösung entsprechend

1,00 mg PbO_2						10,00 mg PbO_2					
ohne $NaNO_3$			mit $NaNO_3$			ohne $NaNO_3$			mit $NaNO_3$		
Gef.	Abweich.		Gef.	Abweich.		Gef.	Abweich.		Gef.	Abweich.	
	mg	%		mg	%		mg	%		mg	%
0,99	−0,01	−1	0,98	−0,02	−2	10,06	+0,06	+0,6	10,10	+0,10	+1,0
1,01	+0,01	+1	0,96	−0,04	−4	10,06	+0,06	+0,6	9,93	−0,07	−0,7
1,02	+0,02	+2	1,03	+0,03	+3				9,98	−0,02	−0,2
			0,97	−0,03	−3				9,99	−0,01	−0,1
			1,00	±0,00	±0						
			0,95	−0,05	−5						
			1,03	+0,03	+3						
			1,03	+0,03	+3						
i. M.			i. M.			i. M.			i. M.		
1,01			0,99			10,06			10,00		

Bei reinen Bleinitratlösungen gelingt die Bestimmung ziemlich gut; es ergibt sich wieder ein Überwert (etwa 0,6 %). In Anwesenheit von Natriumnitrat ist die Streuung der Ergebnisse größer, und zugleich sind im Mittel die Resultate tiefer. Dies wird darauf beruhen, daß durch die hohe NO_3'-Konzentration die Bildung von salpetriger Säure erleichtert wird. Immerhin läßt sich auch bei riesigem Überschuß von Nitrat eine für viele Zwecke ausreichende Genauigkeit erzielen,

[33]) Die benutzte Waage gestattete nur Wägungen auf 0,01—0,02 mg genau.

wobei man den Vorteil hat, nicht erst die Bleispuren vom Alkalisalz trennen zu müssen.

Sehr aussichtsreich erscheint zur Erkennung und annähernden Bestimmung winziger Bleimengen die Verknüpfung der elektrolytischen Abscheidung mit dem Nachweis von Blei(4)-oxyd durch Tetramethyldiaminodiphenylmethan.[34])

Aus einem Volumen von 100 ccm[35]) ließen sich nach meinen Versuchen noch 0,02 mg Blei elektrolytisch als (4)oxyd auf einen Platindraht (etwa 1,2 mm Durchmesser) niederschlagen.[36]) Die Abscheidung war nicht mit dem Auge wahrnehmbar. Beim Eintauchen des Drahtes in ein Glührörchen, das einige Tropfen Wasser und einen Tropfen Reagenslösung enthielt, nahm jedoch der Draht für kurze Zeit blauviolette Farbe an. Die Reagenslösung war bereitet worden durch Auflösen von 2,5 g Tetramethyldiaminodiphenylmethan in 10 ccm Eisessig und allmähliches Verdünnen mit 40 ccm Wasser.

Die vorstehende Arbeit wurde in der Chemischen Abteilung des physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig in den Jahren 1926—1927 ausgeführt. Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern,

Herrn Geheimen Hofrat Le Blanc

für das mir bewiesene Entgegenkommen und das Interesse an der Arbeit und

Herrn Professor W. Böttger

für die Anregung zur Arbeit und die stete Förderung durch Rat und Tat, meinen aufrichtigen und ergebenen Dank auszusprechen.

Zusammenfassung der Ergebnisse

(Zur Disposition vgl. die Aufstellung am Anfang der Arbeit)

1. Eine möglichst vollständige Abscheidung des Bleis als (4)oxyd wird erreicht durch Elektrolyse bei Zimmertemperatur,

---

[34]) Arnold u. Menzel, Z. f. angew. Chem. **1902**, 1093; Trillat, Compt. rend. **136**, 1205 (1903); A. Necke, P. Schmidt, M. Klostermann, D. med. Wochenschr. **44** (1926).

[35]) Ein kleineres Volumen ist natürlich für die Abscheidung günstiger.

[36]) Bedingungen: Kathode: rotierende Perkinelektrode; Stromstärke: 15 Minuten 0,3 Amp. und 15 Minuten 0,5 Amp.; Kupferzusatz: 40 mg; Salpetersäure: entsprechend 0,5 ccm (1,4); Zimmertemperatur. Bei Beendigung ist besonders sorgsam, ohne Abstellen des Stromes, mit destilliertem Wasser abzuspülen.

mit mittlerer, allmählich gesteigerter Stromstärke, mittlerer Säurekonzentration und Kupfernitratzusatz. Unter diesen S. 292 bis 293 näher bezeichneten Bedingungen wird auch auf einer Netzelektrode ein genügend gut haftender Niederschlag erhalten.

Die Vollständigkeit der Abscheidung wird durch die gegen Schluß der Elektrolyse einsetzende Sauerstoffentwicklung verzögert und durch die immer stärker werdende Bildung salpetriger Säure eingeschränkt. Bei den angegebenen Bedingungen bleibt dieser Fehler jedoch im Durchschnitt unter 0,1 mg.

2. Wie eine Literaturzusammenstellung zeigt, bleiben auch nach dem Trocknen des Blei(4)oxyds Überwerte. Es wird festgestellt, daß an einem Platinnetz abgeschiedenes (4)oxyd in 0,1 g etwa 0,10 mg NO_3' enthält. Kupfer ließ sich nicht nachweisen.

Die Überwerte sind jedoch meist größer als 0,1 %. Dies wird nicht durch einen Gehalt an einem höheren Oxyd oder an einem Hydrat des Blei(4)oxyds verursacht sein, sondern das Verhalten beim Erhitzen zeigt, daß bei den dichten Fällungen in der Schale in der Hauptsache Okklusion, bei den Abscheidungen am Netz Adsorption von Wasser anzunehmen ist.

Die thermische Dissoziation des Blei(4)oxyds erfolgt bei 320—350° noch sehr langsam und wird auch durch Verminderung des Sauerstoffpartialdruckes nicht merklich beschleunigt.

3. Die besten Resultate erhält man bei zweistündigem Erhitzen der Blei(4)oxydniederschläge auf 260°. Werden nicht zu hohe Anforderungen an die Genauigkeit gestellt, so genügt $^1/_2$ oder 1 Stunde Trocknen bei 230°. Die Beleganalysen werden auf S. 308, die Arbeitsweise wird auf S. 308—309 mitgeteilt.

Die Faktoren zur Berechnung des Bleigehaltes aus dem Gewicht eines Niederschlags sind:

0,8580	nach	$^1/_2$	Stunde	Erhitzen	auf 230°
0,8589	„	1	„	„	„ 230°
0,8628	„	2	„	„	„ 260°

(Mittelwert von S. 307 und 310.)

Die Resultate werden durch Bleisulfatbestimmungen nachgeprüft.

4. Ammonium- oder Alkalinitrat (0,32 normal) stört die Bleibestimmung bei der angegebenen Arbeitsweise nicht. Dagegen müssen auch kleine Chloridmengen vor der Elektrolyse entfernt werden, da sie durch Veränderung des Kathoden- und Anodenpotentials die Blei(4)oxydabscheidung nachteilig beeinflussen würden.

Auch für die Mikrobestimmung von Blei ist die Elektrolyse sehr geeignet. Die Abscheidungsbedingungen sind S. 315 bis 317 mit Beleganalysen angegeben. Natriumnitrat stört auch in 4 normaler Lösung nicht wesentlich. Schließlich werden die günstigen Erfahrungen bei der elektrolytischen Abscheidung sehr kleiner Bleispuren (0,02 mg Blei in einem Volumen von 100 ccm) mitgeteilt; der Nachweis des Bleis erfolgte in diesem Falle mit Tetramethyldiaminodiphenylmethan nach Arnold und Menzel, Trillat und P. Schmidt.

Mitteilung aus dem Physikalisch-Chem. Institut der Universität Leipzig, Chemische Abteilung

Die Amphoterie des Blei(2)- und des Blei(4)oxyds

Von **Herbert Töpelmann**

Mit einer Figur

(Eingegangen am 14. Januar 1929)

Allgemeiner Teil: Atombau und allgemein-chemischer Charakter des PbO und des PbO_2. Atombau und Amphoterie. — Experimenteller Teil: a) Blei(2)oxyd: Literaturzusammenstellung. Beschreibung der Präparate. Allgemeine Untersuchungsmethode. Störende Einflüsse bei Löslichkeitsbestimmungen (1. Teilchenzerkleinerung durch Rotieren. 2. Geringe Reaktionsfähigkeit. 3. Auflösung von Alkali aus dem Glas. 4. Verkieselung des Bodenkörpers). Endgültige Versuche, Arbeitsweise und Ergebnisse. b) Blei(4)oxyd: Literaturzusammenstellung. Beschreibung der Präparate. Ergebnisse. — Deutung und Berechnung der Ergebnisse: a) Blei(2)oxyd: Einfluß der Kohlensäure auf das Lösungsgleichgewicht. Konzentration des undissoziierten Blei(hydr)oxyds in der Lösung. Berechnung der Dissoziationskonstanten als Säure und als Base. b) Blei(4)oxyd: Löslichkeit in Laugen und in Säuren. — Schlußbetrachtung.

1. Allgemeiner Teil

Durch die rasche Entwicklung unserer Vorstellungen über den Atombau in neuerer Zeit ist es vielfach möglich geworden, die chemischen Tatsachen mit den Ergebnissen der Atomforschung zur Atomchemie zu verknüpfen (Grimm). Nach den grundlegenden Arbeiten von G. N. Lewis[1]) und W. Kossel[2]) sind insbesondere durch die Studien von K. Fajans

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 762 (1916); Valence and the structure of atoms and molecules, Amer. Chem. Soc. Monogr. (1923).

[2]) Ann. d. Phys. **49**, 229 (1916); Naturwissensch. **7**, 339 und 360 (1919); Z. f. Elektrochem. **26**, 314 (1920).

und seiner Schüler[3]) und durch H. G. Grimms Forschungen[4]) viele Zusammenhänge klar herausgetreten.

Im folgenden soll die Amphoterie von Blei(2)- und von Blei(4)oxyd betrachtet werden. Zunächst wird allgemein im Rahmen der oben skizzierten Anschauungen der chemische Charakter der Blei(2)- und Blei(4)verbindungen und die Tendenz ihrer Oxyde zur Amphoterie untersucht werden. Im zweiten und dritten Abschnitt werden dann unter Berücksichtigung der vorliegenden Literatur die experimentellen Ergebnisse und die Berechnungen eigener Versuche mitgeteilt.

Einfluß des Atombaues auf den chemischen Charakter der Blei(2)- und Blei(4)verbindungen

a) Atombau und allgemein-chemischer Charakter

R. Swinne[5]) ordnet dem Blei in Weiterführung der Bohrschen Auffassung und unter Berücksichtigung der Untergruppeneinteilung nach E. C. Stoner[6]) folgende Elektronengruppierung zu:

Röntgenniveau:	K	L	M	N	O	P
		123	12345	1234567	123456789	12
Hauptquantenzahl:	1	2	3	4	5	6
Nebenquantenzahl:	1	122	12233	1223344	122334455	12
Innere Quantenzahl:	1	112	11223	1122334	112233445	11
Blei 82	2	224	22446	2244668	22446	22

Es ist wohl anzunehmen, daß im $Pb^{\cdot\cdot}$-Ion etwa die 2_1-Bahnen des P-Niveaus, im $P^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ion die 2_1- und 1_1-Bahnen unbesetzt sind. Im $Pb^{\cdot\cdot}$ würde demnach der Abschluß des Atomrumpfes durch eine 18 + 2-Schale erfolgen, die nach H. G. Grimm[7]) in den Ionen $Pb^{\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot}$, $Tl^{\cdot}$ als stabile An-

[3]) Z. B.: Naturwissensch. **9**, 729 (1921); **11**, 165 (1923); Z. f. Kryst. **61**, 18 (1925); K. Fajans u. G. Joos, Z. f. Phys. **23**, 1 (1924).

[4]) Vgl. Z. phys. Chem. u. Z. f. Elektrochem. 1921—1926, ferner besonders: Gr. u. K. F. Herzfeld, Z. f. Phys. **19**, 141 (1923); Z. angew. Chem. **37**, 249 (1924); Gr. u. H. Wolff, Z. phys. Chem. **119**, 254 (1926); Gr. u. A. Sommerfeld, Z. f. Phys. **36**, 36 (1926). Zusammenfassend: Handbuch d. Phys. **24** (Atomchemie); Chemikerkalender, Bd. **1** (1925).

[5]) Z. f. Elektrochem. **31**, 417 (1925).

[6]) Phil. Mag. **48**, 719 (1924).

[7]) Z. f. phys. Chem. **98**, 353 (1921).

ordnung anzunehmen ist. Diese Ionen sollen denen in den Nebenreihen der 1. bis 3. Gruppe mit einer Außenschale von 18 Elektronen ($Cu^{\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Au^{\cdot}$; $Zn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$ usw.) zur Seite zu stellen sein.

Das $Pb^{\cdot\cdot}$-Ion ist in seinem chemischen Verhalten teils den Ionen $Zn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$ verwandt, teils zeigt es große Analogie zu den Vertretern der Hauptreihe der 2. Gruppe, was z. B. in den Mischkrystallen vieler Calcium-, Strontium-, Barium- und Bleiverbindungen[8]), in der Schwerlöslichkeit ihrer Sulfate usw. zum Ausdruck kommt.

K. Fajans hat viele chemische und physikalische Eigenschaften mit der Deformierbarkeit der Ionen in Zusammenhang gebracht. Wenn man die Silbersalze nach ansteigender Deformierbarkeit des Anions in eine Reihe ordnet[9]), so zeigt sich, daß in fast derselben Reihenfolge auch die Farbe der Salze von farblos über Gelb zu Schwarz übergeht. Zugleich wachsen die Differenzen der Gitterenergien zwischen den Verbindungen des Silberions mit 18 Abschlußelektronen und denen des entsprechenden Kations mit einer Achterschale, eines der Alkalimetalle. Den gleichen Gang zeigen die Differenzen der Lösungswärmen und auch die Differenzen der Löslichkeiten, da Gitterenergie und Lösungswärme durch den von Fajans erweiterten Bornschen Kreisprozeß zusammenhängen[10]) und in diesen Reihen, besonders bei schwerer löslichen Salzen, in der Regel Lösungswärme und Löslichkeit parallel gehen.[11]) Zwischen den Elementen der 2. Nebengruppe und der 2. Hauptgruppe besteht nach Fajans die gleiche Beziehung, und das $Pb^{\cdot\cdot}$-Ion erweist sich gewissermaßen als Homologes von $Cd^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$ dadurch, daß es die gleiche Eigentümlichkeit wie diese zeigt. In der Reihe der Anionen mit ungefähr steigender Deformation (gemessen an der Refraktion)

$$F' \; NO_3' \; \tfrac{1}{2}SO_4'' \; \tfrac{1}{2}CO_3'' \; Cl' \; Br' \; J' \; \tfrac{1}{2}O'' \; \tfrac{1}{2}S''$$

[8]) H. G. Grimm, Z. f. Elektrochem. **28**, 80 (1922).

[9]) Fajans u. Scott, Naturwiss. **11**, 165 (1923).

[10]) K. Fajans, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 539, 709, 714 (1919).

[11]) K. F. Herzfeld u. K. Fischer, Z. f. Elektrochem. **28**, 460 (1922). Vgl. auch bereits Thomsen, dieses Journ. [2] **13**, 241 (1876); [Nernst, Theoretische Chem. 11.—15. Aufl. S. 690 (1926)].

divergiert die Löslichkeit der Bleisalze immer stärker von der der Erdalkalisalze, und zugleich geht die Farbe der Bleiverbindungen von Weiß über Gelb (Jodid) und Rot (Oxyd) in Schwarz (Sulfid) über.

Das Blei(4)oxyd unterscheidet sich durch seine Farbe und durch seine geringe Beständigkeit von den anderen (4)oxyden der 4. Gruppe.

Man findet allgemein im periodischen System, daß wohl in den Vertikalreihen homologer Elemente mit Edelgaskonfiguration als Abschlußschale die Affinität gegen Sauerstoff mit steigender Ordnungszahl etwas wächst.[12]) In den homologen Reihen von Cu, Ag, Au; Zn, Cd, Hg; Ga, In, Tl; Ge, Sn, Pb; As, Sb, Bi aber, deren letzte abgeschlossene Schale nach Grimm (a. a. O.) wahrscheinlich von 18 Elektronen gebildet wird, ist die Beständigkeit der Sauerstoffverbindungen mit der ihrer Gruppennummer entsprechenden Wertigkeit bei höherer Ordnungszahl geringer.[13]) Das Nachlassen der Affinität wird damit in Zusammenhang stehen, daß in den genannten Reihen der Ionenradius mit steigender Ordnungszahl weniger wächst als in den Reihen mit Edelgaskonfiguration.[14]) In den ersteren wird also mit steigender Ordnungszahl die Wirkung der Kernladung stärker und die Bindung der Außenelektronen fester werden.

Der größere Sprung im Verhalten der Oxyde von Sn und Pb oder von Sb und Bi könnte dann dadurch verursacht sein, daß zwischen den beiden Homologen infolge der bei Bildung der seltenen Erden einsetzenden Veränderungen

---

[12]) In den einzelnen Horizontalperioden findet sich ein Übergang von den im Kosselschen Sinn typisch polar gebauten Alkalioxyden über allmählich stärker deformierte Gebilde zu den vielleicht im Sinne von Lewis und Grimm unpolar gebauten gasförmigen Oxyden (CO_2, SO_3) und weiterhin zu den wenig stabilen Sauerstoffverbindungen (N_2O_5, O_3, Oxyd von Fluor fehlt völlig; ClO_2, Cl_2O_7; CrO_3, MnO_2, Mn_2O_7 usw.).

[13]) Das Gold(3)oxyd ist endotherm (Bildungswärme − 13,2 Kcal) und nimmt vielleicht auch hinsichtlich der Bindung des Sauerstoffs eine Ausnahmestellung ein.

[14]) Nach Schätzungen von Grimm und Wolff (a. a. O. unter 1) steigt der Radius zwischen $Cu^{\cdot}$ und $Au^{\cdot}$ nur um 0,17 Å gegen 0,27 Å zwischen $K^{\cdot}$ und $Cs^{\cdot}$.

der Elektronenhülle der Ionenradius noch weniger zunimmt[15]) und deshalb die Außenelektronen der Atome noch schwerer vollzählig abgespalten werden können.

So wird also auch beim $Pb^{\cdots\cdot}$-Ion infolge des geringeren Wachsens des Ionenradius die Feldstärke der Kernladung mehr in die Erscheinung treten als beim $Sn^{\cdots\cdot}$-Ion: Die Sauerstoffionen im PbO_2 werden stärker deformiert sein als im SnO_2 (Farbe?), und bei den vierwertigen Bleiverbindungen findet man im Gegensatz zu den entsprechenden Zinnverbindungen ein starkes Bestreben des Blei(4)ions, zwei Elektronen wieder einzufangen und in Blei(2)ion überzugehen (großes Oxydationsvermögen und leichterer thermischer Zerfall des Blei(4)oxyds!).

b) Atombau und Amphoterie

Bei den Hydroxylverbindungen kann bekanntlich die elektrolytische Dissoziation in zweierlei Weise erfolgen:

1. $ROH \rightleftarrows R^{\cdot} + OH'$, 2. $ROH \rightleftarrows RO' + H^{\cdot}$.

Einen Stoff, der praktisch nur nach dem ersten Schema zerfällt, bezeichnen wir als Base, einen solchen, dessen Dissoziationsgleichgewicht vom zweiten Schema ist, als Säure. Treten beide Spaltungen merkbar auf, so liegt ein typischer Ampholyt vor. Der Grad der Amphoterie sei nach E. Laue[16]) durch den Quotienten der Dissoziationskonstanten als Base und als Säure, K_s/K_b, gemessen, der zur Charakterisierung aller anorganischen Hydroxylverbindungen geeignet ist. Für den Idealfall einer Säure hat der Quotient den Wert ∞, für den Idealfall einer Base den Wert 0.

Der Gang des Quotienten K_s/K_b ist im periodischen System durch die drei bekannten empirischen Regelmäßigkeiten bestimmt:

1. Bei den der maximalen Valenzzahl entsprechenden Hydroxylverbindungen nimmt die Säurenatur in den Horizontalreihen von links nach rechts zu.

---

[15]) „Lanthanidenkontraktion" nach V. Goldschmidt (vgl. z. B. Handbuch der Physik **24** [Grimm, Atomchem.], S. 474.

[16]) Z. anorg. u. allg. Chem. **165**, 325 (1927).

2. In den Vertikalreihen sinkt die Säurenatur mit steigender Ordnungszahl.

3. Bei verschiedenen Hydroxyden (oder Oxyden) desselben Elementes hat die der höheren Wertigkeit entsprechende Verbindung stärker saueren Charakter.

Mit Hilfe der von E. Laue (a. a. O.) aus der Kosselschen Theorie entwickelten einfachen Ansätze läßt sich das ganze periodische System überblicken; die Folgerungen der Kosselschen Theorie stimmen in weitgehendem Maße mit der Erfahrung überein.

Im einzelnen hat nun besonders K. Fajans gezeigt, daß die Verhältnisse in Wirklichkeit komplizierter liegen müssen. Es ist nicht nur die Energie zu leisten, das H' bzw. das OH' aus dem Gitterverband zu lösen, sondern es ist auch die oft beträchtliche Deformationsenergie zu überwinden.[17]) Andererseits müssen die frei werdenden Hydratationswärmen der gebildeten Ionen bzw. des undissoziierten Neutralteils die Energiebilanz beeinflussen.[18]) Die Ansätze der Kosselschen Theorie geben die allgemeinen Zusammenhänge gut wieder; den Besonderheiten im Einzelfall können sie indessen nicht Rechnung tragen. Zurzeit ist es jedoch meist nicht möglich, sie durch verfeinerte zu ersetzen.[19])

Beim Blei(2)oxyd deutet vor allem die Krystallform darauf hin, daß eine beträchtliche Deformation vorliegt[20]); beim Blei(4)oxyd dürfte sie, entsprechend der größeren Ladung, noch stärker sein. Sichergestellte Zahlenwerte lassen sich jedoch für die Größe der Deformationsenergien zurzeit ebensowenig angeben, wie für die Hydratationswärmen der gebildeten Ionen. Es ist also zunächst nötig, möglichst umfangreiches experimentelles Material zu schaffen. Von vornherein läßt sich

---

[17]) Vgl. z. B. F. Haber, Verhandl. d. D. phys. Ges. **21**, 750 (1919); Fajans u. Stelling, Handbuch der Physik **24** (Grimm), S. 574.

[18]) K. Fajans, Naturwiss. **9**, 729 (1921); Grimm, Handbuch der Phys. **24**, 552 (Schema der Auflösung von H_2S in Wasser).

[19]) Vgl. auch die Einwände Kossels gegen Fajans in Naturwiss. **12**, 703 (1924).

[20]) Das stabile rote PbO krystallisiert nach R. G. Dickinson und J. B. Friauf [Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 2457 (1924)] in einem tetragonalen Schichtengitter. Dies ist nach Hund [Z. f. Phys. **34**, 833(1925)] ein Zeichen für große Polarisierbarkeit.

nur qualitativ sagen, daß nach den allgemeinen Gesetzmäßigkeiten im Einklang mit der Kosselschen Theorie zu erwarten ist, daß das Blei(4)oxyd eine stärkere Säurenatur aufweist als das Blei(2)oxyd und eine schwächere als die Kieselsäure und vielleicht auch eine etwas schwächere als die Zinnsäure.

Im folgenden soll deshalb durch analytische Bestimmung der Löslichkeit von Blei(2)oxydpräparaten in Wasser und in Natronlauge, sowie durch Leitfähigkeitsmessungen der Quotient K_s/K_b experimentell ermittelt werden. Vom Blei(4)oxyd konnten nur Löslichkeitsbestimmungen in Natronlauge ausgeführt werden.

2. Experimenteller Teil

a) Löslichkeit von Blei(2)oxyd in Wasser und in Natronlauge

Literatur:

Es kann wohl als einwandfrei sichergestellt gelten, insbesondere auch durch die röntgenographische Untersuchung von V. Kohlschütter und P. Scherrer[21]), daß zwei Modifikationen von Blei(2)oxyd existieren: eine sogenannte olivenfarbene, in hellgelben, grünlichgelben, graugrünen und schwärzlichen Farbtönen, über 600° stabile, und eine vermutlich polymere, rote, tetragonale Form, die bei gewöhnlicher Temperatur beständig ist.

Außerdem werden verschiedene weiße Präparate als hydratische Oxyde ($3\,PbO.H_2O$ oder $2\,PbO.H_2O$) beschrieben. Sie sind neuerdings von Glasstone untersucht worden.[22]) Nach seiner Ansicht handelt es sich um eine einzige Verbindung oder um eine feste Lösung zweier Verbindungen.

In Wasser und auch in Laugen ist das weiße Produkt löslicher als das gelbe und dieses löslicher als das rote. Tabelle 1 zeigt die Werte, die für die Leitfähigkeit und für die analytisch bestimmte Gesamtlöslichkeit in Wasser gefunden wurden. Geschätzte Dissoziationsgrade und mit diesen berechnete Gesamtlöslichkeiten sind eingeklammert.

Zuverlässige gravimetrische Bestimmungen der Gesamtlöslichkeit liegen nur von Kohlrausch und von Pleissner vor. Aus ihnen ergibt sich für das Bleioxyd ein sehr geringer Dissoziationsgrad in erster Stufe [$Pb(OH)_2 \rightleftarrows PbOH^+ + OH^-$], was ja auch bei einem stark amphoteren Oxyd verständlich ist. Austerweil hat zur Ermittlung des Dissoziationsgrades die katalytische Acetonmethode von Kölichen[23]) gewählt und ein bedeutend höheres Ergebnis erhalten.

---

[21]) Helv. chim. act. **7**, 337 (1924). Zuerst untersuchte A. Geuther [Ann. Chem. **219**, 56 (1883)] diese Frage eingehender.

[22]) Journ. Chem. Soc. London **121**, 58 (1922).

[23]) Z. phys. Chem. **33**, 129 (1900).

Tabelle 1.

Bodenkörper	Temp.	Spez. Leitv. $\cdot 10^6$	Löslichkeit Mole/Liter $\cdot 10^4$	Dissoziationsgrad 1. Stufe	Dissoziationsgrad 2. Stufe	Beobachter
(Weiß?)	?	—	6,4	—	—	M. A. Bineau [24])
Weiß	18,0	—	4	—	—	F. Kohlrausch [25])
„	19,94	30,68	—	—	—	W. Böttger [26])
„	18,0	27,3	4,50	27,0 %	—	M. Pleissner [27])
Oliv	19 96	25,5	(0,77)	—	(68 %)	W. Böttger
„	19,96	29,94	(0,93)	—	(66 %)	„
„	19,96	19,7	(0,58)	—	(70 %)	„
„	22,0	25,54 bis	(0,50) bis	—	(100 %)	R. Ruer [28])
„	22.0	28 56	(0,56)	—	(100 %)	„
„	18,0	19,5	3,10	28,1 %	—	M. Pleissner
„	18,0	19,5	3,07	28,3 %	—	„
(Oliv?)	18—20	—	2,62	100 %	—	Austerweil [29])
„	19,8	—	0,56	—	—	Remy, Kuhlmann [30])
„	19,8	23,6	(0,55)	—	(100 %)	„
Rot	22,0	14,35	(0,28)	—	(100 %)	R. Ruer
„	22,0	16,06	—	—	—	„ (Lsg. erst übersättigt).
(Rot?)	18—20	—	10,2	—	—	Austerweil

Leider ist in den neueren Arbeiten von Austerweil und von Remy und Kuhlmann nicht genügend beachtet worden, daß der

[24]) Compt. rend. **41**, 509 (1855).

[25]) Berliner Acad. Ber. **1897**, 90.

[26]) Z. f. phys. Chem. **46**, 521 (1903).

[27]) Arbeit. a. d. Kaiserl. Gesundh. **26**, Heft 3 (1907).

[28]) Z. anorg. Chem. **50**, 265 (1906).

[29]) Dissertation Zürich 1906; Berl u. G. Austerweil, Z. f. Elektrochem. **13**, 165 (1907). Die erste Angabe bezieht sich auf ein Kahlbaumpräparat, die zweite auf ein durch Erhitzen von Bleiweiß auf 400° erhaltenes Produkt. Die von beiden zum Vergleich herangezogenen Werte von W. Böttger und R. Ruer sind falsch zitiert; letztere geben die Löslichkeit in Äuqiv./Liter an, nicht in Mol/Liter.

[30]) H. Remy u. A. Kuhlmann, Z. f. anal. Chem. **65**, 161 (1924). Bleinitrat wurde mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag „geglüht". Betr. des ersten, durch Leitfähigkeitstitration erhaltenen Wertes vgl. Anm. 55.

Bodenkörper für Löslichkeitsuntersuchungen möglichst krystallinisch und frei von kleinsten Teilchen sein muß, und daß besonderes Augenmerk darauf zu richten ist, nicht etwa Mischungen der drei beschriebenen Bleioxydarten zu verwenden. Infolgedessen kann ihren Ergebnissen nicht der gleiche Wert beigemessen werden.[31])

Über die Löslichkeit der drei Präparate in Laugen liegen ebenfalls mehrere Angaben vor. Die Löslichkeit des weißen Produktes in mittelstarker Natronlauge ist von Rubenbauer[32]), von J. K. Wood[33]) und von Glasstone[22]) bestimmt worden. M. Randall und M. Spencer[36]) untersuchten die Löslichkeit aller drei Präparate in 0,04 bis 0,27 normaler Kalilauge. Mit den beiden wasserfreien Oxydmodifikationen führten Glasstone sowie Applebey und Reid sehr interessante Versuche aus.

Ersterer berichtet, daß ganz verschiedene Werte für die Löslichkeit eines und desselben Bleioxydpräparates erhalten wurden, je nach der Intensität, mit welcher die Lösungen geschüttelt worden waren[34]), für olives Bleioxyd in 1 normaler Natronlauge bei etwa 20° z. B. 0,054, 0,048 oder 0,039 Mole/Liter. Applebey und Reid[35]) führten Versuche außerdem in der Weise aus, daß sie Bleioxyd 5 Monate lang mit der Lauge in Berührung ließen und die Flaschen nur täglich umdrehten. Sie erhielten noch viel tiefere Werte (0,024 Mole/Liter) und behaupteten, Glasstones Präparate seien Mischungen zweier Modifikationen gewesen und hätten noch zu viel kleine Teilchen enthalten. Austerweil[29]) hat von seinem aus Bleiweiß gewonnenen, gepulverten Präparat ebenfalls die Löslichkeit in verschieden konz. Laugen bestimmt; die Ergebnisse sind, wie schon die Wasserlöslichkeit (Tabelle 1) zeigte, sicher zu hoch.

E. Müller[37]) untersuchte die Löslichkeit der verschiedensten Bleioxydpräparate in konz. Laugen. Er rotierte die Versuchsflaschen, ohne zu den Ausführungen der Vorgenannten Stellung zu nehmen. In konz. Laugen scheint auch die Störung beim Rotieren geringer zu sein; für Versuche in verdünnten Lösungen ist es jedoch unbedingt nötig, dieser Frage volle Aufmerksamkeit zu widmen.

---

[31]) Die Übereinstimmung bei Remy und Kuhlmann zwischen dem durch Leitfähigkeitstitration ermittelten ersten Wert und dem aus der Leitfähigkeit durch Annahme völliger Dissoziation berechneten zweiten beruht zum Teil auf einer falsch angebrachten Korrektur, vgl. E. Laue, Z. anorg. u. allg. Chem. **165**, 316 (1927).

[32]) Z. f. anorg. Chem. **30**, 331 (1902).

[33]) Journ. Chem. Soc. London **97**, 878 (1910).

[34]) Journ. Chem. Soc. London **119**, 1689 (1921). Es wurde bis zum Erreichen konstanter Werte gewartet; vor Vornahme einer Analyse ließ Gl. in der Flüssigkeit suspendierte Teilchen sich absetzen.

[35]) Journ. Chem. Soc. London **121**, 2129 (1922).

[36]) Nach Fertigstellung dieser Arbeit veröffentlicht: Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 1572 (1928).

[37]) Z. phys. Chem. **114**, 129 (1925).

Präparate

Olivenfarbenes Bleioxyd: Von dieser Modifikation wurden Formen verschiedenen Feinheitsgrades hergestellt.

Oliv 1: Das im folgenden so bezeichnete Präparat wurde ungefähr nach den Angaben von W. Böttger[26]) und von M. Pleissner[27]) aus Bleiacetat (Kahlbaum, pro anal., noch zweimal umkryst.) und Bariumhydroxyd (dreimal umkryst.) in mehreren Portionen gewonnen.[38]) Das Bleioxyd wurde rasch abgesaugt, einen Tag lang mit destilliertem Wasser gewässsert, wobei dieses öfters erneuert wurde, mit reinstem Alkohol und Äther getrocknet und noch einige Minuten auf 110° erhitzt.

a) Prüfung auf $Ba^{\cdot\cdot}$: Aus einer Lösung von 0,3 g wurde das Blei elektrolytisch als (4)oxyd abgeschieden, das Filtrat zur Trockne gedampft, der Rückstand in 10 ccm Wasser aufgenommen, mit 1 ccm 2/1 normaler Schwefelsäure versetzt und erhitzt. Auch nach längerem Stehen ließ sich keine Trübung erkennen.

b) Prüfung auf Acetat: 1 g wurde in einem Destillierkölbchen mit 20 ccm 1 normaler Schwefelsäure erhitzt. In die Vorlage wurde ein sehr kleiner Tropfen Lackmustinktur gegeben. Allmählich wurden einige Kubikzentimeter überdestilliert; sie reagierten neutral. Wurde in gleicher Weise 1 g Kahlbaumsches Bleioxyd (pro anal. mit Garantieschein) behandelt, das mit Natriumacetatlösung entsprechend 0,1 bzw. 0,3 mg CH_3CO_2' getränkt worden war, so reagierte im ersten Falle die Lackmustinktur in der Vorlage noch neutral, im zweiten schwach sauer. Der Gehalt des dargestellten Präparates an Acetat ist also kleiner als 0,03 %, falls — wie wohl anzunehmen — Oxyacetat durch heiße Schwefelsäure leicht genug zersetzt wird.

c) Bleigehalt: Bestimmung als Bleisulfat oder elektroanalytisch[39]) in Proben von 0,3 g. Theoretischer Gehalt für PbO: 92,83 % Pb. Bei Untersuchung bald nach der Darstellung wurde gefunden: 92,83, 92,59, 92,83, 92,88. Nach einigen Monaten wurde vor der Verwendung das Präparat nochmals analysiert; es ergab sich, daß vermutlich durch Aufnahme von Kohlensäure der Bleigehalt etwas gesunken war: 92,06, 92,22, 92,42 % Pb.

d) Mikroskopischer Befund: Dünne, unregelmäßig ausgebildete, rhombische Blättchen, oft verwaschen, bisweilen zwillingsartig. Ober-

---

[38]) Die Fällung geschah in einem Jenaer Kolben durch Zufließenlassen der Bleiacetatlösung (19 g Salz in 500 ccm) in sehr dünnem Strahl zum siedenden Barytwasser [20 g $Ba(OH)_2$, 8 H_2O in 500 ccm)]. Erst nach Zugabe der Hälfte Bleiacetatlösung trat eine weißliche Trübung ein, dann fielen rasch die goldgelben Krystallflitterchen des Bleioxyds aus. Gegen Ende wurde noch 10 Minuten aufgekocht, wobei der Niederschlag etwas grünlicher und vermutlich auch gröber wurde. Die Fällung und mehrmaliges Dekantieren des Niederschlags geschah bei völligem CO_2-Abschluß unter Bewegung der Flüssigkeit durch einen Strom von Luft, die auf übliche Art gut von Kohlensäure befreit worden war.

[39]) Vgl. die voranstehende Arbeit.

fläche stets rauh und meist mit kleineren Kryställchen bedeckt. Farbe graugrün bis gelblichgrün. Völlig einheitliche Substanz.

Oliv 2 und 3: Diese Präparate wurden nach den Angaben von Applebey und Reid[35]) durch Sättigen von 10facher reiner carbonatfreier Lauge mit Bleioxyd (Kahlbaum, pro anal. mit Garantieschein) in der Siedehitze hergestellt. Die klare Flüssigkeit wurde in einen Kolben abgezogen und nach Verschluß mit einem Natronkalkrohr beiseite gesetzt. Das beim Abkühlen ausfallende Bleioxyd hatte bei den einzelnen Proben verschiedenes Aussehen. Einmal wurde es in einem Krystallkuchen von hellgelben, bis zu 4 mm großen Blättchen, meist in kleineren gelblichgrünen Blättchen (oliv 2) oder in graugrünen schweren, hobelspanähnlichen Schuppen (bis 3 mm lang) erhalten (oliv 3). Es wurde, wie auch alle folgenden Präparate, sehr gründlich, zuletzt mit Leitfähigkeitswasser, 1—2 Tage gewässert und, wie Präparat 1, getrocknet.

a) Bleigehalt: oliv 2: 92,59, 92,43 und oliv 3: 92,56, 92,60% Pb.

b) Mikroskop. Bef.: Wie bei 1, nur deutlich gröber und dunklere Farbe. Das dritte Präparat war noch dunkler als das zweite, zeigte langgestreckte Formen, sämtlich mit gezahnten Rändern.

Oliv 4 wurde bei dem Versuch, rotes Bleioxyd darzustellen, sehr oft erhalten, scheinbar wenn Kryställchen von der olivenfarbenen Modifikation schon in der Lauge vorhanden waren. Aus heiß mit Bleioxyd gesättigter 15facher, ja selbst 18facher Natronlauge fielen dann in der Hauptsache nur graugrüne Nadeln aus, obwohl letztere bedeutend löslicher, also instabiler sind als die rote Modifikation [vgl. E. Müller[37])]. Auch unvollständige Sättigung, sehr langsames Abkühlen (Einwickeln des Kolbens in Tücher), Impfen mit rotem Oxyd führte nicht zum Ziel. Die Bildung der roten Modifikation erfolgt also außerordentlich viel langsamer als die der oliven. Die graugrünen Nadeln wurden nur von den Proben, denen gar kein rotes beigemengt war, gesammelt.[40])

a) Bleigehalt: 92,70, 92,57% Pb.

b) SiO_2-Gehalt: In 2,0 g PbO wurden 1,3 mg SiO_2, also 0,07% gefunden, die vermutlich durch Angriff der heißen Lauge auf das Glas in das Präparat gelangt waren.

c) Mikroskop. Bef.: Nadeln und ziemlich starke, phantastisch gebildete Zacken, keine Krystallformen. Völlig einheitlich, ohne irgendwelche kleinere Teilchen.

Rotes Bleioxyd: Die Darstellung geschah in einer der vorigen analogen Weise durch langsames Abkühlen von heiß mit staubfein ge-

---

[40]) Bei einem Versuch wurden schließlich rein schwarze Körnchen erhalten, von völlig gleichem Aussehen wie elektrolytisch gefälltes Blei(4)oxyd. Die Körnchen lösten sich jedoch glatt in Essigsäure auf. Unter dem Mikroskop erschienen sie als grobe, glasige Krystallaggregate, bisweilen gelblich durchscheinend. Sie ließen sich zu einem graugelben Pulver zerdrücken, das aus den gelben Zacken der vorigen Form bestand. Bisweilen waren rote Kryställchen angewachsen.

pulvertem oliven Bleioxyd gesättigter 15facher Natronlauge. Beim Auswässern wurden die kleinsten Teilchen nach Möglichkeit abgeschwemmt.

a) Bleigehalt: 92,51, 92,54 % Pb.

b) Mikroskop. Bef.: Regelmäßige, derbe tetraedrische Kryställchen, gelblich bis dunkelrot, oft mit kleineren bewachsen. Selten erscheint auch eine grünliche, große Nadel der oliven Modifikation.

Weißes (hydratisches) Bleioxyd: 1. Ein Teil dieses Präparates wurde nach Pleissner[27]) in ähnlicher Weise hergestellt wie oliv 1; nur wurde die Fällung in der Kälte vorgenommen. Es bildete sich ein schwerer weißer Niederschlag. In einem Falle mißlang der Versuch dadurch, daß kurz vor Ende, d. h. als das Barytwasser fast verbraucht war, sich plötzlich die Flüssigkeit klärte und die gelben Flitter des Oxyds ausfielen. Aus Glasstones Versuchen[22]) geht ebenfalls hervor, daß gerade bei verdünnten Laugen die Tendenz zur Bildung des wasserfreien Oxydes größer ist als in konzentrierteren.

2. Bequemer ist die Herstellung nach E. Müller[37]) mit Natronlauge statt Barytwasser. Der Versuch wurde so ausgeführt, daß wieder die Bleiacetatlösung (175 g Salz in 1500 ccm Wasser) in sehr feinem Sprühregen zur Natronlauge (500 ccm 2/1 normal; carbonatfrei) trat. Die Flüssigkeit wurde durch einen kohlensäurefreien Luftstrom in Bewegung gehalten. Die Dauer der Fällung betrug 3 Stunden. Das mehrmalige Dekantieren geschah ebenfalls unter CO_2-Abschluß, das Trocknen mit Alkohol und Äther und weiter über Calciumchlorid im Vakuumexsiccator. Die nach beiden Verfahren erhaltenen Präparate waren identisch. Beim Auswässern waren die kleinsten Teilchen möglichst abgeschwemmt worden.

a) Bleigehalt im Präparat nach 1.: 89,75, 89,84; nach 2.: 89,82, 89,73 % Pb. Der Zusammensetzung $5PbO.2H_2O$ entspricht: 89,93 % Pb; 3,13 % H_2O.

b) Mikroskop. Bef: Das mikroskopische Bild zeigte deutlich, daß beide Präparate aus sehr kleinen, glitzernden Kryställchen bestanden. Bisweilen ließen sich deutliche Krystallformen unterscheiden. Das Mischprodukt, das bei einem nach 1. mißlungenen Versuch gesondert gewonnen worden war, zeigte größere Kryställchen und daneben, deutlich verschieden, viele rhombische Wachstumsformen der oliven Oxydkrystalle.

Leitfähigkeitswasser: Zum letztmaligen Auswässern der Oxydpräparate, zum Herstellen verdünnter Laugen sowie zu allen Löslichkeitsversuchen in Wasser wurde Leitfähigkeitswasser von Kahlbaum benutzt. Es hatte die ziemlich hohe spezifische Leitfähigkeit von $1{,}70.10^{-6}$ rez. Ohm (25,0° C). Nach Versuchen von Herrn Dr. Piater[41])

[41]) Nachdem einige Zeit kohlensäurefreie Luft durch das Wasser geleitet worden war, hatte es nur noch eine Leitfähigkeit von $0{,}57.10^{-6}$. Aus Gründen, die bei der Deutung der Ergebnisse erörtert werden sollen, war die Entfernung der geringen Kohlensäuremenge aus dem Leitfähigkeitswasser nicht nötig.

schien es sich im wesentlichen nur um eine Verunreinigung durch Kohlensäure zu handeln.

Natronlauge: Die Laugen wurden durch Verdünnen einer 16fachen bereitet. Letztere war aus Ätznatron (Merck, puriss. e natrio) nach Sörensen[43]) hergestellt worden und dürfte weitgehend carbonatfrei sein.

Allgemeine Methode.

Zu den meisten Versuchen dienten gut gereinigte und ausgedämpfte Glasflaschen von etwa 110 ccm Inhalt mit eingeschliffenen Stopfen. Letztere wurden nach Eintauchen in heißes Paraffin oder nach Einfetten mit Vaseline fest eingedreht und noch durch mehrmaliges Eintauchen des Flaschenhalses in flüssiges Paraffin von außen gedichtet, so daß der Verschluß wohl völlig zuverlässig war.

Alle Versuche wurden in zwei größeren Thermostaten bei 25,0° C ausgeführt. Die Temperatur ließ sich auf mindestens 0,1° genau einstellen. Bisweilen kamen leider infolge technischer Mängel größere Schwankungen (um mehrere Grad) vor; dann wurde stets nach Einstellen der richtigen Temperatur und Umschütteln der Flaschen mindestens noch 4 Stunden vor Ausführung einer Bestimmung gewartet.

Um den Einfluß des Schüttelns auf das endgültige Gleichgewicht selbst kennen zu lernen, wurden bei den ersten Proben die Versuchsflaschen im Thermostaten rotiert (etwa 30—40 Umdrehungen pro Minute). Späterhin geschah dies nicht mehr; die Flaschen wurden nur möglichst täglich mehrere Male umgedreht, so daß dabei der Bodenkörper langsam durch die Flüssigkeit glitt.

Das Filtrieren erfolgte durch Absaugen der blanken, über dem Bodenkörper stehenden Flüssigkeit aus der Versuchsflasche mit Hilfe einer Schottschen Filtervorrichtung[43]) in eine kleine Saugflasche. Während des Abfiltrierens befand sich die Versuchsflasche sowie der Teil der entsprechend gebogenen Saugröhre, der die Filterplatte enthielt, im Thermostatenwasser. Die beim Absaugen der Flüssigkeit neu in die Versuchsflasche eintretende Luft mußte erst ein Natronkalkrohr passieren.

Um den Einfluß einer eventuellen Adsorption von gelösten Stoffen durch das Filter[44]) möglichst auszuschalten, wurde das Filtrieren folgendermaßen ausgeführt: Es wurde so lange gesaugt, bis die Filterplatte von Flüssigkeit gerade benetzt war. Zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes wurde erst 5 Minuten gewartet und der dann übergesaugte erste Anteil Flüssigkeit verworfen. Von dem folgenden Hauptteil des Filtrats wurde sofort die zur Analyse nötige Menge abpipettiert, bisweilen auch die Flüssigkeit in der Saugflasche selbst abgewogen, wenn

---

[43]) Biochem. Zeitschr. **21**, 186 (1909).

[43]) Nähere Beschreibung bei E. Laue, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **165**, 342 (1927). Das Filter brauchte in der Regel nicht erst mit Niederschlag verstopft zu werden.

[44]) Über diese Störung bei Papierfiltern z. B. F. Kohlrausch u. L. Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte 1898, S. 129.

die Gefahr bestand, daß beim Abpipettieren durch Hinzutreten von Kohlensäure Bleicarbonat ausfallen könnte. Nach jeder Filtration wurde die Filtereinrichtung gereinigt und getrocknet.

Die Bleibestimmung erfolgte nach Neutralisation mit Salpetersäure durch Elektroanalyse, bei Bleimengen unter 0,05 g mit Mikroelektroden.[39]) Deshalb brauchten meist nur 5—50 ccm abfiltriert zu werden. Die Versuchsflasche mit dem Rest der Flüssigkeit wurde dann rasch wieder zuparaffiniert, und der Versuch wurde weitergeführt.

Störende Einflüsse bei Löslichkeitsbestimmungen

Bei der Besprechung der Literaturangaben war erwähnt worden, daß S. Glasstone und Applebey und Reid sehr unterschiedliche Resultate erhalten hatten, wenn sie bei Ausführung der Löslichkeitsversuche die Flüssigkeit verschieden stark bewegten, und daß insbesondere die letzteren die tieferen Resultate als allein richtig ansahen. Zur Klärung dieser Frage wurden sehr zahlreiche Versuche ausgeführt, deren Ergebnisse im folgenden besprochen werden sollen.

1. Teilchenzerkleinerung durch Rotieren

Um in kurzer Zeit Sättigung zu erreichen, werden bei Löslichkeitsuntersuchungen meist die Versuchsflaschen geschüttelt oder rotiert. Hierbei wird unter Umständen der Bodenkörper fein zerrieben und muß dann, der verringerten Teilchengröße entsprechend[45]), eine erhöhte Löslichkeit zeigen.

Daß diese Fehlerquelle bei Bleioxyd in verdünnter Lösung beträchtlich werden kann, ließ sich an Leitfähigkeitsmessungen wäßriger Bleioxydlösungen zeigen, die mit dem

---

[45]) z. B. W. Ostwald, Z. f. phys. Chem. **34**, 405 (1900); Hulett, daselbst **47**, 351 (1904); v. Steinwehr, Z. f. Elektrochem. **12**, 578 (1906). — Es könnte Zweifel erwecken, ob die Arbeit der Absplitterung feinster Teilchen durch die Kräfte, die auf die gröberen Bleioxydteilchen infolge der Rotierbewegung wirken, wirklich geleistet werden kann. Es ist indessen zu berücksichtigen, daß die olive Bleioxydmodifikation sehr leicht spaltbar ist, und daß die Nadeln und Zacken von oliv 4 nur Wachstumsformen sind, also instabile Gebilde, die mechanischen Angriffen weniger leicht standhalten. Da die Erscheinung auch mit der Zeitdauer des Rotierens immer stärker wurde, erscheint die gegebene Erklärung nicht unmöglich, zumal eine andere nicht gefunden werden konnte. Eine Peptisation trat, wie der Augenschein lehrte, eher als Folgeerscheinung der Zerkleinerung ein.

gröbsten Präparat, oliv 4, ausgeführt wurden (10 g Bodenkörper auf 50 ccm Wasser).

Die spezifische Leitfähigkeit einer Lösung (rez. Ohm . 10^6) betrug nach

15 Min. Rotieren:	31,4	1 Stde.: 45,6	144 Stdn.: 43,2
30 „ „ :	38,1	16 Stdn.: 44,8	215 „ : 42,5
1 Stde. „ :	46,1	43 „ : 44,0	311 „ : 42,0
Rotieren beendet; dieselbe Lösung weiter beobachtet nach:		94 „ : 43,6	383 „ : 41,6
		Richtiger Wert vermutlich: 30—35 (S. 347).	

Bereits nach kurzem Rotieren sah die Flüssigkeit etwa wie Milch aus, und auch nach Beendigung des Versuches war die Lösung noch nicht durchsichtig geworden, obwohl sich schon ein gut Teil eines sehr feinen, gelblichweißen Pulvers abgesetzt hatte.

In Laugen wurden einige Versuchsreihen mit den oliven Präparaten ausgeführt, wobei die Lösungen teils rotiert, teils nach dem Verfahren von Applebey und Reid nur täglich umgedreht wurden. Für einige Versuche wurden innen paraffinierte Flaschen benutzt (im folgenden mit paraff. bezeichnet).

Bei den rotierenden Lösungen mußte vor dem Abfiltrieren — bisweilen mehrere Stunden — gewartet werden, bis sich die Flüssigkeit geklärt hatte. Der Bodenkörper wurde durch das Schütteln deutlich zerrieben und zum Teil in der Flüssigkeit suspendiert. Die erhaltenen Filtrate zeigten dagegen selbst im Beleuchtungsapparat keine Trübung.

a) 0,100 n. NaOH.

Nach Rotieren (0,0997 n.; für die Elektrolyse wurden 100 ccm abpipettiert, so daß etwa 0,15 g PbO_2 zur Abscheidung kamen):

Präparat: oliv 1. Nr.	g Bodenkörper /ccm Lauge	Rotierdauer	gelöst: Mole/Liter
5	0,25/110	14 Stdn.	6,07
6	0,35/110	18 „	6,25
24	0,50/110	163 „	6,71
16	0,50/110	240 „	$6{,}73 \cdot 10^{-3}$

Nicht rotiert (0,09943 n.; Mikroelektrol.: 15 mg PbO_2).

Präparat: oliv 1.

Nr. 63[46]: 0,45/90	Nr. 64: 0,50/110	Nr. 65: 0,50/110; paraff.
a) 11 Tage: 6,07	a) 183 Tage: 6,37	a) 98 Tage: 6,54
b) 32 „ : 6,31	b) 188 „ : 6,39	b) 179 „ : $6{,}33 \cdot 10^{-3}$
c) 98 „ : 6,25		
e1) 176 „ : 6,38		
e2) 176 „ : 6,29		

[46]) Die frisch angesetzten Versuche sind fortlaufend numeriert. 63a, 63b usw. bedeutet, daß von dem Versuch 63 zu verschiedenen

Präparat: oliv 3.

Nr. 153: 4,0/80	Nr. 154: 4,0/80
a) 5 Tage: 4,56	a) 30 Tage: 6,11
b) 14 „ : 5,67	b) 46 „ : 6,52
c) 21 „ : 5,94	c) 62 „ : 6,32
d) 28 „ : 6,02	d) 75 „ : $6{,}49 . 10^{-3}$

b) 1,00 n. NaOH (Elektrolyse: 0,13—0,30 g PbO_2).

Nach Rotieren (0,9981 n.).

Präparat: oliv 1. Nr.	g Bodenkörper /ccm Lauge	Rotierdauer	gelöst: Mole/Liter
3	0,45/30	18 Stdn.	5,419
4	0,60/30	42 „	5,629
8	0,75/30	64 „	5,825
15	0,75/30	240 „	$6{,}181 . 10^{-2}$

Der wahrscheinlichste Wert der Standversuche (paraff. Flasche) war $5{,}823 . 10^{-2}$ (vgl. S. 347).

c) 5,010 n. NaOH (Elektrolyse: 0,20 g PbO_2).

Es wurde nur eine Reihe Rotierversuche ausgeführt:

Präparat: oliv 1.	Nr.	Rotierdauer	gelöst: Mole/Liter
Bodenkörpermenge: 0,8 g/10 ccm Lauge	1	18 Stdn.	1,536
	2	22 „	1,549
	7	64 „	1,572
	14	240 „	$1{,}692 . 10^{-1}$

Das Typische an den Ergebnissen der Rotierversuche mit Lauge ist eine verhältnismäßig rasche Sättigung und bei längerer Rotierdauer ein langsames Weiteransteigen der gelösten Bleimenge. Hierbei werden nur um einige Prozent höhere Werte erreicht als bei den Standversuchen. Diese größere Löslichkeit dürfte wohl wiederum auf die Teilchenzerkleinerung durch das Schütteln zurückzuführen sein.[47])

Zeiten Flüssigkeit zur Analyse entnommen wurde. 63e1 und 63e2 sind Parallelanalysen vom gleichen Filtrat 63e. 0,45/90 usw. bedeutet 0,45 g Bodenkörper auf 90 ccm Flüssigkeit. Die Löslichkeitswerte sind sämtlich Mole/Liter (25,0° C).

[47]) Zerreiben des Oxyds im Mörser muß also ebenfalls unterbleiben. Beim Reiben wandelt sich außerdem das olivenfarbene Oxyd zum Teil in rotes um [vgl. Ruer (28)]. Von einem Präparat PbO Kahlbaum (p. anal. mit Garantieschein; gelbliches Pulver, enthielt deutlich rote Teilchen) erhielt ich beim Rotieren mit 5 n. NaOH um 10% tiefere, mit 1 n. um 1% tiefere und mit 0,1 n. um 7% höhere Werte als mit

Die Ergebnisse beim Rotieren entsprechen — unter Berücksichtigung meiner höheren Versuchstemperatur — etwa denen, die Glasstone erhielt (S. 328). Die der Standversuche sind dagegen wesentlich höher als die Werte der anderen Autoren (S. 343). Eine Übersättigung ist bei meinen Versuchen wohl ziemlich ausgeschlossen, da die Präparate völlig frei von dem weißen, sog. hydratischen Bleioxyd und sehr weitgehend auch von kleinsten Teilchen waren und selbst beim Umdrehen der Flaschen jedes kräftige Schütteln vermieden wurde. Auch bei den grobkörnigen Präparaten (Nr. 153, 154) zeigt sich ein allmähliches Steigen der gelösten Bleimenge, bis der Wert für oliv 1 etwa erreicht ist.

2. Geringe Reaktionsfähigkeit

Die Fehler bei den Standversuchen können viel größer werden als bei den Rotierversuchen infolge der geringen Reaktionsfähigkeit der beiden Oxydmodifikationen. Der langsame Verlauf der Auflösung zeigt sich am deutlichsten bei den Leitfähigkeitsmessungen.

Das Oxyd wurde im Leitfähigkeitsgefäß mehrmals mit Leitfähigkeitswasser aufgeschwemmt und dekantiert. Nach Temperaturausgleich wurde fest verschlossen und zuparaffiniert. Durch Drehen des Gefäßes wurde der Bodenkörper öfters umgeschüttelt. Die spezifische Leitfähigkeit (25,0°; rez. Ohm . 10^6) betrug z. B. nach

10 g oliv 4/50 ccm		5 g oliv 2/35 ccm		10 g PbO de Haën/35 ccm	
5 Min.:	5,7	5 Min.:	24,1	30 Min.:	30,8
1 Stde.:	12,4	1 Stde.:	25,1	3 Stdn.:	33,1
2 Stdn.:	15,7	2 Stdn.:	26,5	7 „ :	33,7
18 „ :	22,3	19 „ :	28,0	24 „ :	34,8
42 „ :	25,6	42 „ :	28,9	32 „ :	35,3
140 „ :	27,5	139 „ :	30,8	78 „ :	36,0
453 „ :	32,7	332 „ :	31,9		

Bei mehreren Aufgüssen auf denselben Bodenkörper zeigte sich etwa der gleiche Verlauf. Da keine Übereinstimmung bei Versuchen mit verschiedenen Präparaten innerhalb zulässiger Versuchszeiten (siehe hierüber nächsten Abschnitt) erlangt werden konnte, wurde von diesen

---

Präparat oliv 1. Scheinbar macht sich bei solchen Mischungen also in konzentrierteren Laugen mehr der löslichkeitserniedrigende Einfluß der roten, in verdünnteren Laugen mehr der löslichkeitserhöhende Einfluß der sehr kleinen oliven Teilchen bemerkbar.

Zahlen kein weiterer Gebrauch gemacht. Das letzte Präparat war ein rein kanariengelbes, feines Pulver (de Haën, pro anal.), das vor dem Versuch durch öfteres Dekantieren mit Leitfähigkeitswasser von den allerkleinsten Teilchen befreit worden war. Trotzdem werden vielleicht die Werte der letzten Reihe infolge der geringen Teilchengröße und auch infolge des im nächsten Abschnitt geschilderten Einflusses zu hoch sein. W. Böttger[26]), R. Ruer[28]) und M. Pleissner[27]) erhielten beim Rotieren ebenfalls für verschiedene Präparate unterschiedliche Leitfähigkeitswerte.

Die Versuche mit dem roten Oxyd verliefen ähnlich; es wurde z. B. folgende Reihe gemessen (25,0°; rez. Ohm . 10^6):

nach 30 Min.:	9,2	48 Stdn.:	16,6
1 Stde.:	10,4	68 „ :	17,3
2 Stdn.:	11,9	97 „ :	17,9
16 „ :	14,4	212 „ :	18,6

3. Auflösung von Alkali aus dem Glas

Bei allen Versuchen in nicht paraffinierten Flaschen wurde deren Glas nach kurzer Zeit sichtlich angegriffen, und allmählich setzte sich das Bleioxyd fest an der Gefäßwand an.[48]) Die Folge der Korrosion des Glases ist erstens, daß Alkali aus dem Glas in die Lösung gelangt; dieser Einfluß wirkt — außer bei sehr kleiner OH'-Konzentration (S. 348) — löslichkeitserhöhend. Zweitens hüllt die frei werdende Kieselsäure das Bleioxyd ein, bzw. es erfolgt Bildung von Bleisilicat, wodurch die Auflösung des Bodenkörpers gehemmt wird und eventuell die Bleikonzentration in der Lösung sogar wieder abnimmt. Zunächst sei die Größe des löslichkeitserhöhenden Einflusses festgestellt.

Zugleich mit den Versuchsflaschen, die Bleioxydpräparate enthielten, waren solche aus gleichem Material (gewöhnliche Reagenzflaschen; gut ausgedämpft), nur mit Lauge gefüllt, in den Thermostaten gestellt worden. Die Titrationen erfolgten mit Wägebüretten und mit Dimethylgelb als Indicator; es wurde eine Indicatorkorrektur[49]) angebracht. Die Normalität der Laugen änderte sich folgendermaßen:

---

[48]) Vgl. auch die Beobachtungen von R. Ruer (28) und von M. Pleissner (27). Gleich starke Störungen hat J. K. Gjaldbaek [Z. anorg. u. allg. Chem. **144**, 145 (1925)] bei Versuchen mit MgO beobachtet.

[49]) Vgl. A. Richter, Z. anal. Chem. **65**, 209 (1924).

					Paraff. Flasche:
	0,9973		0,9973		0,9973
115 Tage:	1,0030	115 Tage:	1,0039	115 Tage:	0,9984
185 „ :	1,0066	185 „ :	1,0087		
245 „ :	1,0090	245 „ :	1,0092	245 „ :	1,0004

		Paraff. Flasche:
	0,09943	0,09943
172 Tage:	0,1021	172 Tage: 0,0997
232 „ :	0,1037	232 „ : 0,1005

Bei $^1/_{10}$ n. NaOH beträgt der Fehler für die in der nicht paraffinierten Flasche aufbewahrte Lauge über $4\,^0/_0$; in verdünnterer Lauge wird er noch größer sein.

In Anwesenheit von Bleioxyd erfolgt die Korrosion sehr viel stärker. So wurden z. B. die Versuchsergebnisse in $^1/_{10}$ (0,00998 n.) NaOH in nicht paraffinierten Flaschen vollständig entstellt (nicht rotiert; Mikroelektrolyse 3—15 mg PbO_2):

Präparat: weiß.

Bodenkörpermenge: 0,2 g/110 ccm.

Nr. 113a: 184 Tage: 4,91 paraff.; Nr. 114, 1: 207 Tage: 9,26
b: 202 „ : 3,05 2: 207 „ : $9{,}29.10^{-4}$

Bodenkörpermenge: 2,0 g/110 ccm.

Nr. 115a: 184 Tage: 12,5 paraff.; Nr. 116, 1: 208 Tage: 9,38
b: 203 „ : 12,3 2: 208 „ : $9{,}32.10^{-4}$

Präparat: oliv 1.

Bodenkörpermenge: 0,2 g/110 ccm.

Nr. 109a: 183 Tage: 6,56 paraff.; Nr. 110, 1: 205 Tage: 6,17
b: 201 „ : 6,60 2: 205 „ : $6{,}13.10^{-4}$

Bodenkörpermenge: 2,0 g/110 ccm.

Nr. 111a: 183 Tage: 8,45 paraff.; Nr. 112, 1: 205 Tage: 6,99
b: 202 „ : 8,64 2: 205 „ : $7{,}11.10^{-4}$

Nach den Versuchen Nr. 113, 115, 109 und 111 hätte man den Schluß ziehen müssen, die in Lösung gegangene Bleimenge sei stark von der Menge des Bodenkörpers abhängig. Wie die Kontrollversuche mit paraffinierten Flaschen zeigen[50]), ist dies jedoch nicht der Fall. Bei den Versuchen in Glasflaschen sind die Ergebnisse durch die erwähnten Fehler entstellt. Bei Versuch Nr. 113 (sehr kleine Menge Bodenkörper!) überwiegt sichtlich der Einfluß der Verkieselung, bei Nr. 115 und 111 der Alkalifehler.

---

[50]) Wegen der Differenz zwischen den Ergebnissen von Nr. 110 und 112 vgl. S. 341.

Kürzt man durch Verwendung von viel Bodenkörper die Versuchsdauer ab, so werden die Nebenreaktionen weniger merklich. Die erhaltenen Werte stimmen annähernd mit denen der Versuche in paraffinierten Flaschen überein (0,01004 n. NaOH; Bodenkörpermenge: 10,0 g/110, nicht rotiert; Mikroelektrol. 3—15 mg PbO_2).

Präparat: weiß.				Präparat: oliv 3.			
7 Tage:	9,56	28 Tage:	9,39	5 Tage:	6,46	28 Tage:	6,76
14 „ :	9,41	37 „ :	9,60	14 „ :	6,87	39 „ :	6,71
22 „ :	9,50	59 „ :	10,1	21 „ :	6,69	62 „ :	$6{,}77.10^{-4}$.

Die Störungen sind am größten in wäßriger Lösung. Dies zeigt sich deutlich bei den Leitfähigkeitsmessungen. Wird zu einer Lösung von Bleioxyd in Wasser sehr wenig Alkali zugesetzt, so muß die Konzentration der Bleiionen sinken, wenn das Löslichkeitsprodukt konstant bleibt. Es ist rechnerisch leicht zu übersehen, daß — besonders infolge der hohen Wanderungsgeschwindigkeit der Hydroxylionen, deren Konzentration ja steigt, — die Leitfähigkeit größer werden muß, wenn nicht noch die Verkieselung des Bodenkörpers einen Einfluß ausübt.

Wegen der langsamen Sättigung bei den oliven Präparaten (S. 336) konnte bei diesen Versuchen das Vorhandensein des Fehlers nicht sicher erkannt werden; beim weißen Produkt war es dagegen leicht möglich. Es sei ein typisches Beispiel für den Gang der spezifischen Leitfähigkeit (Gefäß aus Jenaer Geräteglas; nicht rotiert; 25,0°) angeführt. Sie betrug in rez. Ohm.10^6 nach

5 Min.:	38,1	19 Std.:	38,4	112 Std.:	40,1
15 „ :	38,1	45 „ :	39,4	142 „ :	40,4
30 „ :	38,1	68 „ :	39,5	167 „ :	40,8
1 Std.:	38,2	87 „ :	39,8		

Der Anfangswert blieb mehrere Stunden lang auch bei häufigem Umschütteln annähernd konstant. Bei verschiedenen Bodenkörpermengen (10 g und etwa 1 g) und ebenso bei mehreren Aufgüssen von Leitfähigkeitswasser auf denselben Bodenkörper betrug stets die Anfangsleitfähigkeit etwa $38{,}2.10^{-6}$ rez. Ohm.

1. Aufguß		2. Aufguß		3. Aufguß		4. Aufguß	
15 Min.:	38,2	15 Min.:	38,4	30 Min.:	38,4	15 Min.:	38,2
1 Std.:	38,2	1 Std.:	38,3	2 Std.:	38,2	3 Std.:	38,2
19 „ :	38,4	18 „ :	38,7	16 „ :	38,6	24 „ :	39,1
97 „ :	39,9	92 „ :	40,6	97 „ :	41,7		

Es dürfte gewiß sein, daß nur der zuerst beobachtete Wert der Löslichkeit des Präparats in Wasser entspricht, und daß der weitere Anstieg durch den Alkalifehler bedingt ist, zumal sich auch die Nebenreaktion durch Festsetzen des Bodenkörpers am Glas deutlich bemerkbar machte. Wie aus den Leitfähigkeitsdaten nach etwa 97 Stunden ersichtlich, wurde der Angriff auf das Glas bei den späteren Aufgüssen, also bei langer Versuchsdauer, immer stärker.

4. Verkieselung des Bodenkörpers

Wie schon bemerkt, erfolgt dieser Vorgang gleichzeitig mit dem Vorhergehenden. Wurde 0,1 g vom oliven, roten oder weißen Präparat mit 110 ccm Wasser oder $^1/_{1000}$ n. NaOH etwa 200 Tage lang unter täglichem Umschütteln stehen gelassen, so war nach dieser Zeit in keinem Fall mehr Blei in der Lösung nachzuweisen.

Bei einem Versuch, bei dem 1 g des weißen Präparats 206 Tage unter Leitfähigkeitswasser aufbewahrt worden war, wurde nach Abspülen des lockeren Oxyds der Rest in Salpetersäure gelöst und Blei und Kieselsäure in der Lösung bestimmt. Das Verhältnis $PbO:SiO_2$ war 3,4:1. Nach 211 Tage langem Aufbewahren von 1 g olivem Oxyd unter Leitfähigkeitswasser wurde der gesamte Bodenkörper analysiert: das Verhältnis $PbO:SiO_2$ war sogar 2,1:1.

Weiterhin wurden nach Beendigung der meisten Versuche die Bodenkörper mikroskopisch untersucht. Vor allem bei längeren Versuchen mit dem roten Oxyd ließ sich stets eine mehr oder weniger große Verkieselung erkennen. Oft waren die Kryställchen fast völlig in Flocken eingehüllt. Bei den Versuchen mit dem oliven Oxyd war in $^1/_{10}$ und $^1/_1$ n. Lauge ebenfalls bereits nach 3—4 Wochen der Bodenkörper mit weißen Flocken bedeckt.

Auch die Filtrate einiger Versuche, z. B. in $^1/_{10}$ n. Lauge, zeigten im Beleuchtungsapparat eine sehr feine Trübung, die nach Ansäuern der Lösung bedeutend stärker wurde und sichtlich von Kieselsäure bzw. Bleisilicat herrührte.[51])

Die Verkieselung beginnt bereits bei der Herstellung und beim Auswässern der Präparate. Auch beim Wässern von grobkrystallinem Oxyd mit ausgekochtem, also ziemlich kohlensäurefreiem Wasser und unter Verschluß mit einem Natronkalkrohr zeigte sich nach kurzer Zeit eine milchige Trübung, und allmählich setzte sich ein weißliches Pulver ab.

[51]) Bei der mikroelektrolytischen Bleibestimmung störten kleine Mengen Kieselsäure nicht, wie sich bei Parallelbestimmungen zeigte, vor deren Ausführung die Kieselsäure abgeschieden worden war.

Eine kleine Menge konnte, mit viel Bleicarbonat gemischt, gewonnen werden, und es ließ sich wenigstens qualitativ Kieselsäure darin nachweisen. Von einem 5 Wochen lang gewässerten Präparat erhielt W. Böttger[26]) eine sehr geringe Leitfähigkeit.

M. Pleissner[27]) bekam in wäßriger Lösung nach 70 Stunden Rotieren Maxima der Löslichkeit und zugleich der Leitfähigkeit; während jedoch die gravimetrischen Löslichkeitswerte bei verschiedenen Präparaten gut übereinstimmen (3,07; 3,07; 3,10), unterscheiden sich die Leitfähigkeitswerte auch hier (für 18°: 18,9; 20,2; 19,5). Pleissner hat sehr starke Korrosion des Glases beobachtet, so daß seine Leitfähigkeitswerte ebenfalls etwas unsicher sind (Alkalifehler!).

Im folgenden seien noch drei Versuchsreihen mit dem roten Oxyd angeführt. Sie zeigen deutlich, daß bei mäßiger Bodenkörpermenge — zumal in verdünnter Lauge — der Gleichgewichtszustand PbO-Lauge überhaupt nicht erreicht wird. Auch bei sehr großer Bodenkörpermenge geht die Auflösung infolge der entgegengesetzt wirkenden Nebenreaktion äußerst langsam vor sich.

Zugleich ist ersichtlich, daß das Hilfsmittel, die Flaschen zu paraffinieren, in verdünnter Lauge völlig versagt. Scheinbar wird die Oberfläche des Bodenkörpers verschmiert. Außerdem lösten sich in der $^1/_{100}$ n. Lauge Bestandteile des Paraffins auf[52]), die beim Ansäuern wieder ausfielen. Dies trat um so stärker ein, je weniger Bleioxyd gelöst war. Beim oliven Oxyd war die Störung weit schwächer (vgl. Nr. 110 und 112, S. 338), beim weißen kaum vorhanden (vgl. Nr. 114 und 116, S. 338).

Bei den Versuchen mit kleiner Bodenkörpermenge (Nr. 62, 106 und 107) sinkt sogar die Bleikonzentration wieder. Diese resultiert zu jeder Zeit aus der Auflösungsgeschwindigkeit und der Geschwindigkeit der Bleisilicatbildung. Bei fortschreitender Verkieselung der Oberfläche des Bodenkörpers ist ein beträchtliches Abnehmen der Auflösungsgeschwindigkeit zu erwarten: Allmählich überwiegt die Bildung sehr schwer löslichen Bleisilicates, und die Bleikonzentration in der Lösung nimmt ab.

---

[52]) Bei Versuch Nr. 105, S. 342, 2—5 mg auf 50 ccm Lösung; bei Nr. 108 wesentlich mehr.

a) 0,9973 n. NaOH (Elektrolyse: 0,08—0,18 g PbO_2):

Nr. 44: 3,20/110	Nr. 180: 10,0/60	Nr. 179: 20,0/110
a) 10 Tage: 2,791	a) 38 Tage: 3,559	a) 17 Tage: 3,730
b) 31 „ : 3,202	b1) 49 „ : 3,460	b) 27 „ : 3,723
c) 76 „ : 3,212	b2) 49 „ : 3,460	c) 38 „ : 3,697
d) 192 „ : 3,274		d) 49 „ : $3{,}744.10^{-3}$

Nr. 45: 1,80/60	Nr. 46: 1,80/60; paraff.
a1) 219 Tage: 3,416	a) 115 Tage: $3{,}683.10^{-2}$
a2) 219 „ : 3,416	
b) 230 „ : 3,412	

b) 0,0994 n. NaOH (Mikroelektrolyse: 4—20 mg PbO_2):

Nr. 62: 0,45/90	Nr. 182: 10,0/55	Nr. 181: 20,0/110
a) 11 Tage: 2,41	a) 38 Tage: 4,07	a) 14 Tage: 3,45
b) 32 „ : 2,44	b1) 50 „ : 4,47	b) 27 „ : 4,06
c) 95 „ : 2,39	b2) 50 „ : 4,37	c) 38 „ : 4,45
d) 154 „ : 1,96		d) 49 „ : $4{,}65.10^{-3}$
e) 174 „ : 1,58		

Nr. 61: 0,50/110; paraff.

a) 103 Tage: 3,60

b) 178 „ : $2{,}86.10^{-3}$

c) 0,01004 n. NaOH (Mikroelektrolyse: bis 4 mg PbO_2):

Nr. 106: 0,20/110	Nr. 103: 2,00/110	Nr. 183: 20,0/110
a) 33 Tage: 2,37	a) 33 Tage: 2,80	a) 14 Tage: 3,63
b) 92 „ : 1,40	b) 92 „ : 2,91	b) 27 „ : $3{,}52.10^{-4}$

Nr. 107: 0,20/110	Nr. 104: 2,00/110	Nr. 184: 20,0/110
a) 183 Tage: 0,45	a) 183 Tage: 3,48	a) 38 Tage: 4,23
b) 201 „ : 0,56	b) 201 „ : 3,40	b) 50 „ : $4{,}50.10^{-4}$

Nr. 108: 0,20/110; paraff.	Nr. 105: 2,00/110; paraff.
1. 204 Tage: 0,00	1. 203 Tage: 1,75
2. 204 „ : 0,00	2. 203 „ : $1{,}78.10^{-4}$

Wie schon bei den Versuchen mit dem olivenfarbenen Oxyd (S. 336) hervorgehoben wurde, erscheint es kaum wahrscheinlich, daß bei meinen Versuchen eine merkliche Übersättigung vorliegt. Vielmehr werden die Werte von Applebey und Reid und auch die für das olive Oxyd von Glasstone durch den Kieselsäurefehler stark entstellt sein. Die sehr zweckmäßigen Versuche Glasstones, Lösungen, die durch Schütteln mit dem weißen Präparat gesättigt worden waren, mit dem roten Oxyd längere Zeit stehen zu lassen, lieferten

Werte, die mit meinen Zahlen annähernd übereinstimmen, z. B. in 1 n. NaOH:

Applebey .	20,0°:	rot:	$1{,}40 \cdot 10^{-2}$	oliv:	$2{,}37 \cdot 10^{-2}$
Glasstone .	25,0°:		$3{,}49 \cdot 10^{-2}$		$3{,}9 \cdot 10^{-2}$ (20°)
Diese Vers.	25,0°:		$3{,}71 \cdot 10^{-2}$		$5{,}82 \cdot 10^{-2}$

Einen besonders interessanten Verlauf zeigten Versuche, bei denen Bleioxyd mit 0,9988 n. NaOH zuerst einige Stunden erhitzt und dann erst auf 25,0° abgekühlt worden war, um so das Gleichgewicht von Übersättigung aus zu erreichen.

Das Erhitzen und Abkühlen geschah im Wasserbad; die Lösung befand sich dabei in einer Hohlkugel aus getriebenem Kupfer (im folgenden mit Cu bezeichnet) oder in einer Platinflasche (Pt), unter Verschluß mit einem Natronkalkrohr. Glasgefäße wurden beim Erhitzen von der Lauge zu heftig angegriffen. Auch die Kupferkugel wurde etwas korrodiert; es bildete sich CuO, und die Lauge sah durch gelöstes Kupferoxyd schwach blau aus. Nach dem Abkühlen wurden die Lösungen meist in Glasflaschen umgefüllt.

Präparat: oliv 3.

Nr. 188: 10/60; Cu	Nr. 187: 10/60; Cu	Nr. 192: 10/60; Pt
13 Stdn. auf 100°;	8 Stdn. auf 100°	7 Stdn. 100°, 14 Stdn. 70°
blieb im Cu-Gefäß		langsam abgekühlt
a) 9 Tage: 6,522	a) 2 Tage: 9,647?	a) 28 Tage: 7,424
b1) 21 „ : 6,187	b) 3 „ : 9,787	b) 41 „ : $7{,}302 \cdot 10^{-2}$
b2) 21 „ : 6,187	c) 34 „ : 7,360	

Präparat: oliv 2	Präparat: rot	
Nr. 191: 10/110; Pt	Nr. 193: 10/60; Pt	Nr. 194: 20/80; Pt
7 Stdn. auf 100°	7 Stdn. auf 100°	8 Stdn. 100°, 1 Stde. 60°
		langsam abgekühlt
a) 1 Tag: 12,27	a) — Tage: 9,33	a) 5 Tage: 9,56
b) 7 Tage: 7,676	b) 32 „ : 7,662	b) 16 „ : 8,937
c) 29 „ : 7,364	c) 42 „ : 7,472	c) 31 „ : 8,532
d) 42 „ : 7,364		d1) 41 „ : 8,040
		d2) 41 „ : $8{,}028 \cdot 10^{-2}$

Die Gleichgewichtswerte für 25,0° sind (s. unten):

rot . . .	$3{,}71 \cdot 10^{-2}$
oliv . . .	$5{,}82 \cdot 10^{-2}$
weiß . .	$7{,}29 \cdot 10^{-2}$

Obwohl die Flaschen täglich öfters umgeschüttelt wurden, hatte sich also in keinem Falle das dem Bodenkörper entsprechende Gleichgewicht innerhalb der Versuchszeit eingestellt. Vor allem zeigt sich hierin wieder die große Reaktionsträgheit

der Gleichgewichtseinstellung PbO, fest $\rightleftarrows$ PbO, gelöst in NaOH. Aus dem bedeutend tieferen Wert von Versuch Nr. 188, bei dem die Lösung nicht mit Glas in Berührung kam, kann man wohl entnehmen, daß bei den anderen Versuchen die Verkrustung und Einhüllung des Bodenkörpers in Kieselsäurehäutchen die Gleichgewichtseinstellung **außerdem** erheblich verzögert hat. Besonders auffällig ist aber, daß bei allen Versuchen außer bei Nr. 188 ein sehr deutlicher, längerer „Haltepunkt" in der Nähe des Gleichgewichtswertes für das weiße Präparat auftritt, das in keinem Falle als Bodenkörper vorliegt und — seiner größeren Löslichkeit entsprechend — instabiler ist als die beiden Oxydmodifikationen.

Endgültige Versuche

Bemerkungen zur Arbeitsweise

Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, ist es nötig, bei Verwendung von Glasgefäßen die Versuchsdauer möglichst abzukürzen. Am geeignetsten würde hierzu ein sehr langsames Rotieren sein, etwa eine Umdrehung pro Minute. Bei heftigerer Bewegung werden die Teilchen zu stark, zum Teil kolloidal[53]), dispergiert. Da mir zurzeit eine derartige Einrichtung nicht zur Verfügung stand, wurden die Flaschen nur täglich mehrere Male umgedreht und die zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes nötige Zeitdauer bei den beiden Oxydmodifikationen durch Verwendung von viel Bodenkörper herabgesetzt. Außerdem ließen sich für das olive Oxyd und das weiße Präparat bis zu $^1/_{100}$ n. NaOH sehr vorteilhaft paraffinierte Flaschen verwenden.

In verdünnterer Lösung wurden zur Kontrolle der anderen Resultate Versuche in Kupfer- oder Platingeräten ausgeführt.[54])

[53]) Wenn die Lösung nicht stark bewegt wird, und wenn die Korngröße des Präparates genügend ist, tritt neben der molekulardispersen Löslichkeit kaum eine kolloidale Peptisation auf. Es zeigte sich bei allen Versuchen, wenn nur das Gleichgewicht wirklich erreicht war und störende Nebenreaktionen vermieden wurden, daß die Bleikonzentration in der Lösung unabhängig von der Bodenkörpermenge ist [vgl. hierzu Wo. Ostwald, Kolloidzeitschr. **41**, 163 (1927)].

[54]) Die spez. Leitfähigkeit von Wasser war nach 254 tägigem Aufbewahren in einer Versuchsflasche von $1{,}70 \cdot 10^{-6}$ auf $18{,}1 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm gestiegen, in einer innen paraffinierten Flasche ebenfalls auf $14{,}6 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm.

Der Verschluß geschah durch Gummistopfen; nach deren Eindrehen wurde der Flaschenhals noch in flüssiges Paraffin getaucht.

Von konzentrierteren Laugen wurden leicht Filtrate erhalten, die sich bei der Prüfung im Beleuchtungsapparat frei von suspendierten Bleioxydteilchen erwiesen. Bei verdünteren als $^1/_{100}$ n. NaOH zeigten sich anfangs Schwierigkeiten. Jedoch lehrte der Augenschein, daß die Trübungen erst nachträglich entstanden. Die abfiltrierten Lösungen wurden bei ganz kurzem Stehen an der Luft sehr stark durch Ausfallen von Bleicarbonat getrübt. Beim Hineinhauchen bildete sich augenblicklich eine weiße Haut.[55])

In den verdünntesten Lösungen wurde auch die Filterplatte durch mehrmaliges Hindurchsaugen einer Suspension von kalt gefälltem Bleicarbonat[56]) weitgehend verstopft, so daß das Absaugen von 50 ccm bei dem Vakuum einer guten Wasserstrahlpumpe ein bis mehrere Stunden dauerte. Dabei destillierte bis 25 % des Filtrates in eine eisgekühlte Vorlage.[57]) Das Hauptfiltrat blieb klar, trotz der hierdurch hervorgerufenen Übersättigung. Dies wäre wohl kaum der Fall gewesen, wenn es suspendierte Partikelchen als Keime enthalten hätte. Beim Abpipettieren wurde ebenfalls der Zutritt von kohlensäurehaltiger Luft möglichst unterbunden. Natürlich sind die Fehlerquellen trotz allem noch zahlreich, so daß die Fehlergrenze bei den Bestimmungen in sehr verdünnter Lösung weiter gesteckt werden muß.

[55]) Remy u. Kuhlmann (a. a. O.) haben die mit Bleioxyd gesättigten Lösungen — soweit sich aus ihren Angaben erkennen läßt — an der Luft abfiltriert. Die Werte, die sie bei der nachfolgenden Leitfähigkeitstitration erhielten, müssen nach meinen Erfahrungen infolge des Ausfallens von Bleicarbonat beim Filtrieren viel zu tief sein. Vgl. Tabelle 1.

[56]) Dies eignete sich gut wegen seiner hochdispersen Beschaffenheit und störte in wäßrigen Lösungen nicht (siehe die folgenden Überlegungen). In verdünnter Lauge wurde an seiner Stelle der betreffende Bodenkörper benutzt.

[57]) Die Vorlage befand sich zwischen Saugflasche und Wasserstrahlpumpe, vgl. E. Laue(43). Sie wurde vor und nach dem Versuch gewogen, so daß eine entsprechende Korrektur an dem Volumen des Filtrats angebracht werden konnte. In einer zweiten eisgekühlten Vorlage direkt hinter der Pumpe kondensierte sich kein Wasser.

Die Versuche blieben — bis auf einige in wäßriger Lösung — auf das weiße Präparat beschränkt, da nur zwei Platinflaschen zur Verfügung standen und die Kupfergefäße auch Nachteile zeigten.[58])

Oftmals stellte sich noch eine andere Komplikation ein: Mehrere Versuche in sehr verdünnter Lauge mußten abgebrochen werden, da sich trotz der kurzen Dauer (2—3 Tage) der weiße Bodenkörper teilweise oder sogar völlig in den oliven umgewandelt hatte. Es zeigten sich zuerst weiße Knollen, die im Innern olive Kryställchen enthielten. Bei den mitgeteilten Versuchen war diese Störung kaum eingetreten.

Ergebnisse

Im folgenden seien nur die wahrscheinlichsten Werte zusammengestellt, die aus den einzelnen Versuchsreihen unter Berücksichtigung der geschilderten Fehlerquellen ausgewählt oder als Mittelwerte gebildet wurden.[59]) Die Literaturwerte, auf die nicht schon bei der Besprechung der Fehlerquellen eingegangen wurde, sind zum Vergleich in Klammern beigefügt.[60])

Weißes Präparat

Löslichkeit in NaOH

[3,5 n.	$1{,}61.10^{-1}$ E. Müller[37])]
[1,132 n. . . .	$7{,}11.10^{-2}$ Wood[38])]
[0,9985 n. . . .	$6{,}20.10^{-2}$ Glasstone[22])]
0,9973 n. . . .	$7{,}29.10^{-2}$ paraff.; in Glas bis zu $7{,}40.10^{-2}$
[0,1177 n. . . .	$8{,}81.10^{-3}$ Glasstone]
0,09943 n. . . .	$8{,}56.10^{-3}$ paraff.; Glas 11 Werte (8,47—8,67)
[0,0499 n. . . .	$3{,}92.10^{-3}$ Glasstone]
$1{,}004.10^{-2}$ n. . .	$9{,}49.10^{-4}$ s. S. 339
$0{,}998.10^{-2}$ n. . .	$9{,}35.10^{-4}$ s. S. 338

[58]) Beim roten Oxyd ging die Auflösung auch in Kupfergefäßen sehr langsam vor sich, vermutlich durch Verschmutzen des Bodenkörpers mit CuO.

[59]) Die Löslichkeitswerte sind Mole/Liter und beziehen sich auf 25,0°. Die spez. Leitfähigkeiten sind rez. Ohm . 10^6. Die Eigenleitfähigkeit des benutzten Wassers (1,70) wurde mit Rücksicht auf die folgenden Überlegungen nicht abgezogen. „Glas" bedeutet nicht paraff. Glasflasche.

[60]) Bei den spez. Leitfähigkeiten wurde zum Vergleich die von den Autoren angebrachte Kohlensäurekorrektur rückgängig gemacht.

$1{,}00.10^{-3}$ n. . .	$2{,}07.10^{-4}$	paraff. u. Pt, 4 Werte (1,89—2,26)
$1{,}20.10^{-4}$ n. . .	$3{,}78.10^{-4}$	Pt, 2 Werte (4,02 und 3,53)
$1{,}00.10^{-4}$ n. . .	$4{,}16.10^{-4}$	Pt, 2 Werte (4,29 und 4,02)
Wasser	$5{,}72.10^{-4}$	Pt, 8 Werte (5,37—6,28)
[Wasser, 18,0° . .	$4{,}50.10^{-4}$	Pleissner[27])]

Leitfähigkeit der gesättigten wäßrigen Lösung

25,0° . . .	38,2	5 Messungen, S. 339
22,6° . . .	35,1	2 „
20,6° . . .	32,4	2 „
[19,94° . . .	31,78	W. Böttger[26])]
19,1° . . .	30,5	2 Messungen
18,0° . . .	29,1	2 „
[18,0° . . .	28,5	Pleissner]

Bleioxyd, oliv

Löslichkeit in NaOH

[3,5 n.	$1{,}36.10^{-1}$	E. Müller]
0,9973 n.	$5{,}82.10^{-2}$	paraff.; in Glas bis 6,08
0,09943 n.	$6{,}44.10^{-3}$	Mittelwert, S. 334—335
$1{,}004.10^{-2}$ n. . .	$6{,}75.10^{-4}$	(?) s. S. 339
$0{,}998.10^{-2}$ n. . .	$7{,}05.10^{-4}$	s. S. 338
Wasser	$3.35.10^{-4}$	Glas, Cu 6 Werte (3,15—3,68).

Leitfähigkeit der gesättigten wäßrigen Lösung

Diese dürfte bei 25,0° $30—35.10^{-6}$ betragen (S. 336).

[18.0° . . .	20,2—21.4	Pleissner]
[19,5° . . .	23,6	Remy u. Kuhlmann[30])]
[19,96° . . .	20,8—30,89	W. Böttger]
[22,0° . . .	27,42—30,44	R. Ruer[28])].

Bleioxyd, rot

Den Werten für das rote Oxyd haftet eine größere Unsicherheit an, wie die Belege S. 342 zeigen.

Löslichkeit in NaOH

[3,5 n. . . .	$1.12.10^{-1}$	E. Müller]
[0,9985 n. . .	$3{,}49.10^{-2}$	Glasstone[34])]
0,9973 n. . .	$3{,}71.10^{-2}$	Mittelwert, S. 342
[0,1177 n. . .	$5{,}06.10^{-3}$	Glasstone]
0,09943 n. .	$4{,}65.10^{-3}$	s. S. 342
[0,0499 n. . .	$2{,}30.10^{-3}$	Glasstone]
$1{,}004.10^{-2}$ n.	$>4{,}50.10^{-4}$	s. S. 342
Wasser . .	$2{,}14.10^{-4}$	paraff. u. Pt, 4 Werte (2,05—2,34)

Die graphische Darstellung zeigt ebenfalls die Löslichkeit der drei Präparate in Abhängigkeit von der Laugenkonzentration. Es wurden nur die eigenen Daten benutzt.

Aus dem Verlauf der Kurve, die dem weißen Präparat entspricht, ist zu erkennen, daß die Löslichkeit in sehr verdünnter Lauge zunächst kleiner ist als in Wasser: Die Bleikationenkonzentration sinkt, wie zu erwarten, beim Steigen der Hydroxylionenkonzentration.

Etwa von der OH'-Konzentration $^1/_{100}$ normal ab steigt jedoch die Löslichkeit wieder stark an. Dieser Anstieg kann nicht von einer erhöhten Bleikationenkonzentration verursacht sein[61]), sondern zeigt, daß sich unter chemischer Umsetzung mit den Hydroxylionen Bleianionen bilden, daß also das Blei(2)oxyd amphoter ist. Die gewonnenen Zahlen werden zur quantitativen Berechnung benutzt (S. 352).

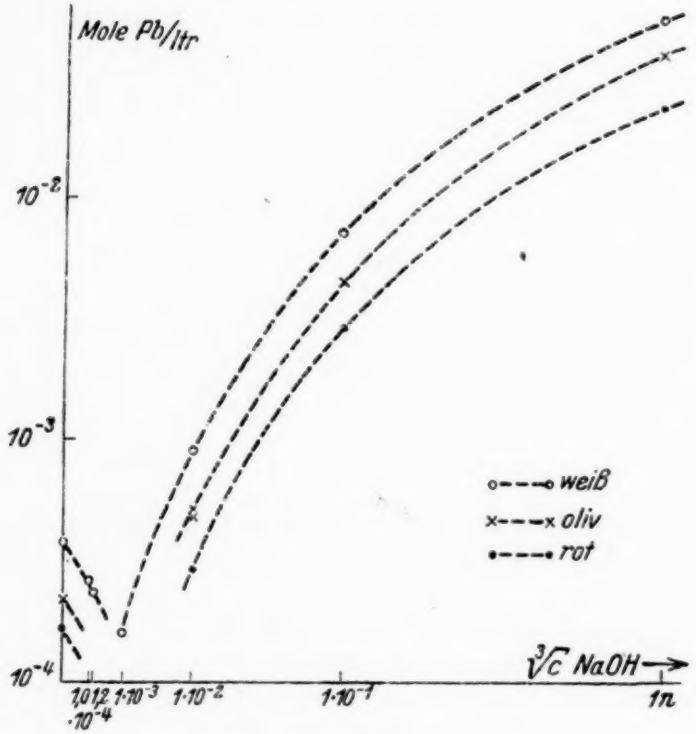


Fig. 1

[61]) Vgl. hierzu J. N. Brönsted, Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 761 (1920).

b) Löslichkeit von Blei(4)oxyd in Natronlauge

Literatur:

Gewöhnlich werden zwei Formen des Blei(4)oxyds unterschieden: 1. elektrolytisch dargestelltes, grobes, schwarzes; 2. chemisch, gewöhnlich durch Hydrolyse von Blei(4)verbindungen gewonnenes. Das letztere ist rötlich- bis gelblichbraun und viel reaktionsfähiger. Der Unterschied im Verhalten beider Präparate dürfte auf dem verschiedenen Dispersitätsgrad beruhen und hauptsächlich kolloidchemischer Natur sein. Daß ein stabiles Hydrat in festen Zahlenverhältnissen existiert, ist wenig wahrscheinlich.[62])

Parravano und Calcagni[63]) untersuchten den Hydrolysengrad von Alkaliplumbatlösungen und fanden, daß bereits bei einer Verdünnung von n/82,48 das Plumbat praktisch vollständig hydrolysiert ist. Genauere Angaben über die Basizität des Blei(4)oxyds sollen im folgenden durch Bestimmung der Löslichkeit in Natronlauge gewonnen werden.

Präparate:

Bei der Darstellung von Blei(4)oxyd durch Oxydation von alkalischer Bleilösung mit Chlor wurde ein hellbrauner Niederschlag erhalten, der beim Auswaschen stark peptisiert wurde. Da es sehr schwierig erschien, von diesem Präparat Werte für die molekulardisperse Löslichkeit ohne Verfälschung durch kolloidale Auflösung zu erhalten und außerdem mit starker Alterung infolge Teilchenvergröberung zu rechnen war, wurde zu den Versuchen ein elektrolytisch hergestelltes Präparat benutzt.

Die Fällung geschah aus 100 ccm 10 prozent. Bleinitratlösung in einer Platinschale und unter Benutzung einer rotierenden Platinanode: 1. nach Zusatz von 25 ccm Salpetersäure (1,4) mit einer Stromstärke von 4 Amp.; 2. nach Zusatz von 5 ccm Salpetersäure und 1 g Kupfernitrat mit einer Stromstärke von 1 Amp. In beiden Fällen wurde das Blei(4)-oxyd in schwarzen Schollen erhalten, die zerrieben und nach eintägigem Aufbewahren unter Salpetersäure (1,2) eine Woche lang in destilliertem Wasser gewässert wurden. Das Trocknen geschah bei 80—90°. Das nach 2. gewonnene (4)oxyd dürfte reiner sein und wurde zu den entscheidenden Versuchen benutzt.

Der Bleigehalt betrug im ersten Präparat 85,79% Pb[64]), im zweiten wurde gefunden: 86,35, 86,45% Pb. Im ersteren wurde auch 0,16%

---

[62]) Vgl. Glasstone [Journ. Chem. Soc. London **121**, 1469 (1922)] und die Untersuchung Gutbiers [Ber. **59**, 1232 (1926)] über die der Blei(4)säure analoge Zinnsäure.

[63]) N. Parravano u. G. Calcagni, Gaz. chim. ital. **37**, II, 264 (1907). Frühere Bemerkungen über die Amphoterie von Blei(4)oxyd z. B. Hutchinson u. Pollard, Journ. Chem. Soc. London **69**, 226 (1896).

[64]) Vorstehende Arbeit, S. 310.

Nitrat nachgewiesen.[65]) Der Wassergehalt dürfte also im ersten Produkt etwa 0,8%, im zweiten 0,25% betragen haben.

Ergebnisse:

Die Ausführung der Versuche war die gleiche wie beim (2)oxyd (Thermostat, 25,0°). Vaseline durfte nicht zum Einfetten der Stopfen benutzt werden, da in solchen Fällen, scheinbar infolge Reduktion von Blei(4)säure, höhere Löslichkeitswerte erhalten wurden. Paraffin schien nicht zu stören.

Die Auflösung erfolgte noch beträchtlich langsamer als beim roten Blei(2)oxyd. Im folgenden sind nur einige charakteristische Resultate und die Endwerte angegeben.

a) 5,010 n. NaOH (Mikroelektrolyse: 4—12 mg PbO_2).

1. Nach Rotieren:

Nr. 18 a1:	0,5 g/110 ccm;	630 Stdn.:	1,48
a2:	„	630 „ :	1,54
Nr. 19 a1:	5,0 g/110 ccm;	630 „ :	5,32
a2:	„	630 „ :	$5{,}38 \cdot 10^{-3}$ Mole/Liter

2. Nicht rotiert:

Nr. 132 a:	1,0 g/110 ccm;	78 Tage:	1,33
b:	„	198 „ :	2,85
c:	„	231 „ :	3,42
Nr. 133:	„	238 „ :	3,00
paraff. Nr. 131:	„	199 „ :	3,74
Nr. 136:	5,0 g/110 ccm;	199 „ :	4,68
paraff. Nr. 135 a:	„	201 „ :	6,61
b1:	„	282 „ :	8,23
b2:	„	282 „ :	$8{,}21 \cdot 10^{-3}$ Mole/Liter

3. Vorher in einer Platinflasche erhitzt:

23 Stunden auf 100° erhitzt; dabei öfters umgeschüttelt:

Nr. 189 a:	10 g/40 ccm;	1 Tag:	8,95
b:	„	32 Tage:	7,94
c:	„	44 „ :	7,19 (?)

31 Stunden auf 100° erhitzt; dabei öfters umgeschüttelt:

Nr. 190 a:	10 g/90 ccm;	15 Tage:	9,22
b:	„	31 „ :	9,18
c1:	„	43 „ :	8,44
c2:	„	43 „ :	$8{,}56 \cdot 10^{-3}$ Mole/Liter

[65]) Vorstehende Arbeit, S. 299.

Beim Rotieren wurde der Bodenkörper stark peptisiert, so daß vor der Filtration längere Zeit gewartet werden mußte. Kieselsäurebildung in den innen nicht paraffinierten Flaschen verzögerte wiederum die Einstellung des Gleichgewichts. Zum Erhitzen des Blei(4)oxyds mit Lauge konnte kein Kupfergefäß benutzt werden, da Kupfer unter Reduktion des Plumbats zu Plumbit sehr stark oxydiert wurde. In den Laugen, die in einer Platinflasche erhitzt worden waren, schied sich nach dem Abkühlen allmählich ein kakaobrauner Niederschlag ab, der beim Filtrieren einige Schwierigkeiten machte.

b) 1,00 n. NaOH (Mikroelektrolyse: 1—3 mg PbO_2).

1. Nach Rotieren:

Nr. 27: 1,0 g/110 ccm; 630 Std.: $5{,}40 \cdot 10^{-5}$ Mole/Liter.

2. Nicht rotiert:

Nr. 39: 1,0 g/110 ccm; 240 Tage: 4,44
paraff. Nr. 42: „ 241 „ : $7{,}31 \cdot 10^{-5}$ Mole/Liter.

Mit sehr fein zerriebenem PbO_2:

Nr. 34: 1,0 g/110 ccm; 242 Tage: 5,62
paraff. Nr. 35: „ 242 „ : 7,89
„ Nr. 36: „ 321 „ : $7{,}36 \cdot 10^{-5}$ Mole/Liter.

3. Übersättigte Lösung. 100 ccm der Lösung Versuch Nr. 133, PbO_2—5,010 n. NaOH (s. o.) wurden auf 500 ccm verdünnt. Je 110 ccm wurden mit 10 g PbO_2 in Flaschen aufbewahrt.

Nach 0 Tagen:	60,0	Nach 26 Tagen:	13,2
„ 6 „ :	32,5	„ 38 „ :	9,88
„ 12 „ :	24,9	„ 51 „ :	$12{,}7 \cdot 10^{-5}$ (?).

c) 0,100 n. NaOH (Mikroelektrolyse: 0,02 mg PbO_2).

1. Ohne Rotieren:

In zwei gewöhnlichen Flaschen (Bodenkörpermenge: 1,0 g/110 ccm) ließ sich nach 272 Tagen in der Lösung kein Blei nachweisen, in zwei innen paraffinierten Flaschen je 0,02 mg in 100 ccm, also ungefähr $1 \cdot 10^{-6}$ Mole/Liter.

2. Übersättigte Lösung. Analog wie bei 1 n. Lauge hergestellt.

Nach 0 Tagen:	$60{,}0 \cdot 10^{-6}$	Nach 51 Tagen:	$1 \cdot 10^{-6}$
„ 26 „ :	$1 \cdot 10^{-6}$	„ 51 „ :	$1 \cdot 10^{-6}$ Mole/Liter.
„ 38 „ :	$1 \cdot 10^{-6}$		

Zum Abfiltrieren dieser Lösungen wurde ein Filter benutzt, dessen größere Poren allmählich durch PbO_2 verstopft

waren. Es wurde nur zu diesem Zweck verwandt. Die Bleispuren wurden mit Hilfe des elektrischen Stromes abgeschieden und durch die Farbreaktion mit Tetramethyldiaminodiphenylmethan bestimmt.[66]) Es handelt sich natürlich hierbei nur um eine angenäherte Bestimmung, da ja eine Täuschung durch Reduktion zu Plumbit möglich sein könnte. Mit voller Bestimmtheit läßt sich jedoch sagen, daß die Plumbatkonzentration in $^1/_{10}$ n. NaOH nicht größer ist als 1.10^{-6} Mole/Liter.

In $^1/_{100}$ n. NaOH ließ sich in Übereinstimmung mit dem Befund von Parravano und Calcagni (a. a. O.) kein Blei(4)-oxyd mehr nachweisen.

Eine Zusammenstellung der Ergebnisse folgt S. 371.

3. Deutung und Berechnung der Ergebnisse

a) Blei(2)oxyd

Einfluß der Kohlensäure auf das Lösungsgleichgewicht

Es sei zunächst angenommen, daß die Auflösung des Bleioxyds und des weißen Präparats, das in der Literatur als hydratisches Oxyd bezeichnet wird, in gleicher Weise erfolgt und zwar derart, daß sich als undissoziierter Anteil in der Lösung nur ein hydratisiertes Oxyd bzw. Bleihydroxyd befindet, mit dem der Bodenkörper und die Bleiionen im Gleichgewicht stehen.

Treten zu einer Bleisalzlösung immer mehr OH'-Ionen, so werden sich folgende Gleichgewichte nach rechts verschieben:

$$\underset{\text{saure Lösung}}{Pb^{\cdot\cdot} + OH' \rightleftarrows PbOH^{\cdot}}; \quad + OH' \rightleftarrows PbO, \text{ aqua}; \quad \underset{\text{alkal. Lösung}}{+ OH' \rightleftarrows PbO_2H'}$$

Die Dissoziation erfolgt also entweder als Base in zwei Stufen nach dem Schema

$$\begin{aligned} PbO, \text{ aqua} &\rightleftarrows PbOH^{\cdot} + OH' \quad (\text{Konstante: } K_{b_1}) \\ PbOH^{\cdot} &\rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot} + OH' \quad (\text{Konstante: } K_{b_2}) \\ \hline PbO, \text{ aqua} &\rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot} + 2OH' \quad (\text{Konstante: } K_b) \end{aligned}$$

[66]) Vgl. die vorstehende Arbeit S. 317.

oder als Säure nur einstufig, wie die Arbeiten anderer[67]) schon zeigten, nach

$$PbO, aqua \rightleftarrows PbO_2H' + H^{\cdot} \text{ (Konstante: } K_{s_1}).$$

Da bei Anwesenheit von Bodenkörper die Konzentration des undissoziierten Anteils in der Lösung annähernd konstant ist, müssen es auch die Ionen-(Löslichkeits-)produkte sein[68]), die im folgenden entsprechend den Dissoziationskonstanten mit L_{b_1}, L_{b_2}, L_b und L_{s_1} bezeichnet seien. Mit vollständiger Dissoziation kann von vornherein nicht gerechnet werden, da infolge des stark amphoteren Charakters das Blei(2)oxyd nur eine schwache Base sein kann (S. 324).

Als Verunreinigung von Wasser, das unter entsprechenden Vorsichtsmaßregeln destilliert und aufbewahrt worden ist, kommt praktisch nur Kohlensäure in Betracht. Von E. Laue[69]) sind ausführlich die Rechnungen angegeben worden, die auszuführen sind, um über den Einfluß der Kohlensäure auf das Lösungsgleichgewicht eines schwer löslichen Hydroxyds Klarheit zu erhalten.

Läßt man zunächst in wäßriger Lösung die Spaltung als Säure außer Betracht, so kann das Gleichgewicht bei Gegenwart von Bodenkörper durch folgendes Gleichungssystem beschrieben werden:

$$\begin{aligned}
c_{OH'} \times c_{PbOH^{\cdot}} &= L_{b_1} \\
c_{OH'}^2 \times c_{Pb^{\cdot\cdot}} &= L_b \\
c_{H^{\cdot}} \times c_{OH'} &= k_w \\
c_{H^{\cdot}} \times c_{HCO_3'} &= k_1 \times c_{H_2CO_3 + CO_2} \\
c_{H^{\cdot}} \times c_{CO_3''} &= k_2 \times c_{HCO_3'} \\
c_{CO_2} &= c_{HCO_3'} + c_{CO_3''} + c_{H_2CO_3 + CO_2} \\
c_{Pb} &= c_{PbOH^{\cdot}} + c_{Pb^{\cdot\cdot}} + c_{PbO,\,aqua} \\
\varkappa \cdot 1000 &= c_{OH'} \Lambda_{OH'} + c_{HCO_3'} \Lambda_{HCO_3'} + 2 c_{CO_3''} \Lambda_{CO_3''} + c_{H^{\cdot}} \Lambda_{H^{\cdot}} \\
&\quad + c_{PbOH^{\cdot}} \Lambda_{PbOH^{\cdot}} + 2 c_{Pb^{\cdot\cdot}} \Lambda_{Pb^{\cdot\cdot}} \\
c_{H^{\cdot}} + c_{PbOH^{\cdot}} + 2 c_{Pb^{\cdot\cdot}} &= c_{OH'} + c_{HCO_3'} + 2 c_{CO_3''}.
\end{aligned}$$

Von den Größen, die in den neun Gleichungen vorkommen, sind k_w, k_1, k_2 bekannte Gleichgewichtskonstanten; $\varkappa$, die spezifische Leitfähigkeit der gesättigten Lösung, sowie c_{Pb}, die Gesamtbleikonzentration, sind bestimmt worden. c_{CO_2}, die Gesamtkonzentration an Kohlensäure, läßt sich aus der spezifischen Leitfähigkeit des benutzten Wassers ($1{,}70 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm) berechnen[69]), wenn man die Spuren von Carbonat im Prä-

[67]) A. Hantzsch, Z. anorg. Chem. **30**, 289 (1902); J. K. Wood (33) und alle späteren Arbeiten.

[68]) Löslichkeitsgesetz von Nernst.

[69]) Z. f. anorg. u. allg. Chem. **165**, 305 (1927).

parat unberücksichtigt läßt. Die Ionenbeweglichkeiten Λ (für Äquivalente) sind bis auf Λ_{PbOH^+} bekannt; diese Größe läßt sich schätzen. Unbekannt sind die acht Einzelkonzentrationen, sowie die Konstanten Lb_1 und L_b. Es ist also nötig, für eine Unbekannte einen Zahlenwert einzusetzen, um die anderen neun berechnen zu können. Im folgenden ist dies für den undissoziierten Anteil, $c_{PbO,\ aqua}$ geschehen. Das Gleichungssystem wurde nach c_{H^+} aufgelöst, und die erhaltene Gleichung 5. Grades nach Einsetzen der Zahlenwerte durch Probieren ausgewertet.

Die Rechnung erfolgte mit den Ergebnissen für das weiße Präparat. Folgende Zahlenwerte wurden benutzt.

k_w: $1{,}12.10^{-14}$ [69]) Λ_{H^+}: 349 Mittelw. Landolt-Börnstein, phys.-chem. Tabellen 1923 und 1927.

k_1: $3{,}50.10^{-7}$ „ $\Lambda_{^1/_2Pb^{++}}$: 72 ebenso.

k_2: $6 : 10^{-11}$ „ Λ_{PbOH^+}: 50 geschätzt, vgl. Pleissner [27])

$\Lambda_{OH'}$: 191 „ $\varkappa = 38{,}2 .10^{-6}$ gemessen (rez. Ohm)

$\Lambda_{ECO'_3}$: 46 „ $c_{Pb} = 5{,}72.10^{-4}$ „ (Mole/Liter)

$\Lambda_{^1/_2CO_3''}$: 72 „ $c_{CO_2} = 5{,}77.10^{-5}$ berechnet (Mole/Liter)

Die Ergebnisse (mit Rechenschieber) waren folgende:

Tabelle 2

Angen. Dissoz. %	$c_{PbO,\ aqua}$ 10^4	$c_{OH'}$ 10^4	c_{PbOH^+} 10^4	$c_{Pb^{++}}$ 10^4	$c_{HCO_3'}$ 10^5	$c_{CO_3''}$ 10^5	Lb_1 10^8	L_b 10^{14}
40	3,43	1,25	2,53	−0,24	3,44	2,31	3,16	
35	3,71	1,21	2,01	0,00..	3,50	2,26	2,44	≦1,5
30	4,00	1,18	1,46	0,26	3,53	2,22	1,72	36
20	4,58	1,10	0,40	0,74	3,64	2,14	0,44	90

Mögliche Werte liefert die Rechnung also nur, wenn man den Dissoziationsgrad $\leqq 35\ \%$ wählt. Die Dissoziation ist also nicht einmal in erster Stufe vollständig. Infolgedessen ist anzunehmen, daß sie in der zweiten Stufe nur in ganz geringem Maße erfolgt. Sie sei etwa zu $1\ \%$ angenommen. Dann ist die Größenordnung von $c_{Pb^{++}} \cdot 10^{-6}$ und die von L_b 10^{-14}. Smrž [70]) gibt den Wert $1{,}1.10^{-14}$ an.

Pleissner [27]) bestimmte das Löslichkeitsprodukt des normalen Carbonats $c_{Pb^{++}} \times c_{CO_3''}$ zu $3{,}3.10^{-14}$. Das Produkt aus den Zahlen der Tabelle 2 beträgt etwa 2.10^{-11} (für $35\ \%$) bzw. 5.10^{-10} (für $30\ \%$). Das Löslichkeitsprodukt ist wesentlich überschritten. Außerdem existiert ein basisches Carbonat (Pleissner, a. a. O.), das noch weniger löslich ist.

Aus dieser Betrachtung folgt, daß die Kohlensäure durch Ausfallen von Bleioxycarbonat in sehr weitgehendem Maße aus

[70]) Recueil d. trav. chim. d. Pays-Bas **44**, 590 (1925).

der wäßrigen Lösung entfernt wird[71]), so daß keine Kohlensäurekorrektur anzubringen ist. Auch erscheint es richtig, von der spezifischen Leitfähigkeit der Lösung den Wert für die Eigenleitfähigkeit des Wassers nicht abzuziehen, da ja dieser in der Hauptsache von dem Kohlensäuregehalt abhängt.

Konzentration des undissoziierten Blei(hydr)oxyds in der Lösung

Nach den Angaben in Tabelle 2 muß der Anteil an undissoziiertem Bleioxyd oder Bleihydroxyd in der gesättigten Lösung mindestens $3{,}71 \cdot 10^{-4}$ Mole/Liter betragen. Sieht man vom Anbringen der Kohlensäurekorrektur ab, so erhöht sich der Wert auf $4{,}14 \cdot 10^{-4}$. Nunmehr kann auch in erster Annäherung der Einfluß der Dissoziation des Bleioxyds als Säure in wäßriger Lösung in Rechnung gesetzt werden. Aus dem Verlauf der Löslichkeit des Bodenkörpers in $^1/_{100}$ bis $^1/_{10}$ Lauge folgt, daß die Plumbitkonzentration etwa $^1/_{10}$ der OH-Konzentration beträgt. Nach genauerer Rechnung ergibt sich schließlich für die Konzentration des undissoziierten Anteils in Wasser — selbst unter völliger Vernachlässigung der Spaltung in 2. Stufe, also als Mindestwert, — $3{,}91 \cdot 10^{-4}$ Mole/Liter ($\Lambda_{PbO_2H'} = \Lambda_{PbOH'} = 50$ gesetzt).

Bei Betrachtung der Werte, die für die Löslichkeit des weißen Präparats in sehr verdünnten Laugen gefunden wurden ($1 \cdot 10^{-4}$ NaOH: $4{,}16 \cdot 10^{-4}$; $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ NaOH: $3{,}78 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-3}$ NaOH: $2{,}07 \cdot 10^{-4}$), zeigt sich, daß der Wert für den undissoziierten Anteil keineswegs konstant bleiben kann, wie in solch verdünnten Laugen unter den gemachten einfachsten Voraussetzungen über den Vorgang der Auflösung wohl zu erwarten ist. Bei geringen Zusätzen von Alkali sinkt ja sogar die Gesamtbleikonzentration unter den Wert für $c_{\text{undiss.}}$ herab.[72])

[71]) Da jedes Bleioxydpräparat von der Herstellung und Aufbewahrung Keime von Carbonat enthält, wird kaum eine Übersättigung eintreten.

[72]) Es sei besonders betont, daß diese starke Diskrepanz meines Erachtens nicht auf eine Unsicherheit experimenteller Daten zurückgeführt werden kann. Der Wert der spezifischen Leitfähigkeit stimmte unter Berücksichtigung der Temperatur gut mit den Werten W. Böttgers und M. Pleissners überein. Bei völliger Dissoziation in erster

Es erscheint also nötig, anzunehmen, daß die Bleikationen und das Bleianion nicht mit demselben undissoziierten Anteil in Beziehung stehen, daß die undissoziierte Bleisäure und die undissoziierte Bleibase verschiedene Konstitution besitzen. Von A. Hantzsch (a. a. O. 67) ist bereits 1902 diese Auffassung ausgesprochen worden. Sie steht mit dem mitgeteilten experimentellen Befund in Einklang. Die Sachlage scheint außerdem durch Komplexbildung verwickelt zu sein.[73])

Berechnung der Dissoziationskonstanten K_{b_1} und K_{s_1}

Die Berechnung sei im folgenden nur mit den Werten, die für das weiße Präparat erhalten wurden, durchgeführt, da nur mit ihm sichere Bestimmungen in sehr verdünnten Laugen erhalten werden konnten.

Löslichkeit in Laugen

Bei kleinen Zusätzen von Alkali zur wäßrigen Bleioxydlösung sinkt, wie erwähnt, die Bleikonzentration erst sehr stark, um dann wieder gleichmäßig anzusteigen. Wie eine Überschlagsrechnung zeigt, kommen jenseits des Minimums praktisch nur Bleianionen in der Lösung vor.

Ob der undissoziierte Anteil bei Veränderung der Hydroxyl-

Stufe müßte die Leitfähigkeit 138.10^{-6} betragen (statt 38,2!). Die Unsicherheit der Werte für die Ionenbeweglichkeiten von $PbOH^{\cdot}$ und PbO_2H' hat auf das Resultat einen verhältnismäßig geringen Einfluß (unter 10% auf den Wert des undissoziierten Anteils, wie besondere Rechnungen unter Variation dieser Werte von 30—70 zeigten). — Die analytischen Bestimmungen dürften auch ziemlich sicher sein, da gerade die Löslichkeitsbestimmungen mit dem weißen Präparat in Wasser und hochverdünnter Lauge mit größter Sorgfalt in Platinflaschen ausgeführt wurden. Die Kohlensäure in der Lösung konnte in verdünnter Lauge wohl einen Einfluß haben, doch würden hiernach gerade in der Lauge zu hohe Werte bei der Kationenbestimmung zu erwarten sein (vgl. 69). Dieser Fehler kann auch nur klein sein.

[73]) Hierauf deutet vor allem die komplizierte Zusammensetzung der weißen Präparate hin, die gewöhnlich als hydratische Oxyde aufgefaßt werden. Eingehende Überlegungen machten die Deutung als komplexe Plumbite sehr wahrscheinlich, die bereits von Glasstone vorgeschlagen wurde. Die geringe Reaktionsfähigkeit der beiden Oxydmodifikationen spricht sehr stark dafür, daß beide polymerisiert sind. Im einzelnen sei hierauf noch nicht eingegangen, da weitere experimentelle Untersuchungen abgewartet werden sollen.

ionenkonzentration konstant bleibt oder nicht, läßt sich von vornherein nach dem Vorhergehenden schwer entscheiden.

Es sei versuchshalber Konstanz angenommen. Aus den Ergebnissen zweier Löslichkeitsversuche bei verschiedener OH'-Konzentration läßt sich dann diese Größe und das gleichfalls konstante Löslichkeitsprodukt $L_{s_1} = c_{PbO_2H'} \times c_{H\cdot}$ berechnen. Ist die Voraussetzung richtig, dann muß sich auch für andere Hydroxylionenkonzentrationen das gleiche Löslichkeitsprodukt ergeben.

Aus den Bestimmungen in $1{,}004.10^{-2}$ normaler und in $1{,}00.10^{-3}$ n. Lauge folgt für

$$c_{\text{undiss.}}\ 1{,}25.10^{-4} \quad \text{und für}$$
$$L_{s_1}\ \ 10{,}0.10^{-16}.$$

In $^1/_{10}$-Lauge ergibt sich mit diesem Wert für $c_{\text{undiss.}}$ für L_{s_1} in guter Übereinstimmung $10{,}4.10^{-16}$.

Trägt man in konzentrierterer Lauge dem Einfluß der Hydratation durch Einführung einer wahrscheinlichen Hydratationszahl für die Blei(2)säure Rechnung, so kann man das Aktivitätenprodukt A_{s_1} berechnen, das in konzentrierteren Laugen an Stelle des Löslichkeitsproduktes L_{s_1} zu benutzen ist. Der Aktivitätskoeffizient des Bleianions ist näherungsweise gleich dem des OH'-Ions gesetzt worden. Tabelle 3 zeigt die Werte, welche bei Annahme einer Hydratationszahl von 22 erhalten wurden.[74])

Tabelle 3

c_{NaOH}	$c_{OH'} = c_{Na\cdot} - c_{PbO_2H'}$	c_{Pb}	$c_{PbO_2H'} = c_{Pb} - c_{\text{undiss.}}$	$c_{PbO_2H'} \times c_{H\cdot} .10^{16}$	$A_{s_1} .10^{16}$
3,50[37])	3,34	$1{,}61.10^{-1}$	$1{,}61.10^{-1}$	5,40	9,9
0,9973	0,9245	$7{,}29.10^{-2}$	$7{,}28.10^{-2}$	8,82	10,1
0,09943	0,09100	$8{,}56.56^{-3}$	$8{,}43.10^{-3}$	10,4	10,5
0,01004	0,00922	$9{,}49.10^{-4}$	$8{,}24.10^{-4}$	10,0	10,0
0,00100	0,00092	$2{,}07.10^{-4}$	$0{,}82.10^{-4}$	10,0	10,0

[74]) Der Ansatz zur Rechnung ist bei E. Laue [a. a. O. (16) S. 359] zu finden. — Die Hydratationszahl ist willkürlich gewählt worden, doch ist sie dadurch wahrscheinlich, daß E. Laue für die Silbersäure den ähnlichen Wert 21 fand. Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist in $^1/_{10}$-Lauge der Einfluß der Hydratation sehr gering, so daß die Übereinstimmung zwischen $^1/_{1000}$ und $^1/_{100}$ n. einerseits und $^1/_{10}$ n. andererseits nicht durch die Unsicherheit der Annahme einer Hydratationszahl beeinflußt wird.

Die Angaben der ersten vier Spalten sind Mole/Liter. Die Werte für $c_{H^\cdot}$ wurden aus den $c_{OH'}$-Werten mit Hilfe der Dissoziationskonstanten des Wassers ($1{,}12.10^{-14}$ bei 25°) berechnet.

Die Zahlen zeigen, daß unter der Voraussetzung des Konstantbleibens von $c_{\text{undiss.}}$ aus den experimentellen Daten wirklich ein annähernd konstantes Aktivitätenprodukt (in sehr verdünnter Lösung praktisch gleich dem Löslichkeitsprodukt L_{s_1}), im Mittel zu $10{,}1.10^{-16}$, folgt. Es sei angenommen, daß der undissoziierte Anteil im wesentlichen aus Bleisäuremolekeln besteht. Dann ist

$$K_{s_1} = \frac{L_{s_1}}{c_{\text{undiss.}}} = 8{,}1.10^{-12}.$$

Die Löslichkeitswerte des oliven Oxyds in Laugen ergeben mit derselben Hydratationszahl ebenfalls ein ziemlich konstantes Produkt $L_{s_1\,\text{oliv}} = 7{,}9.10^{-16}$. Nur fehlt hier die Möglichkeit, $c_{\text{undiss.}}$ zu berechnen, da keine Bestimmungen in 10^{-3} n. Lauge ausgeführt wurden.

Glasstone[34]) berechnet den Wert $K_{s_1} = 1{,}3.10^{-12}$ (25°). Dieser ist wohl zu tief, da $c_{\text{undiss.}}$ gleich der gesamten Wasserlöslichkeit gesetzt wurde. Smrž[70]) gibt für das Produkt L_{s_1} den Wert $1{,}5.10^{-16}$ an. M. Randall u. M. Spencer[36]) berechneten den Quotienten $c_{PbO_2H'}/c_{OH'}$ für weiß zu $7{,}80.10^{-2}$, für oliv zu $5{,}31.10^{-2}$ und für rot zu $4{,}02.10^{-2}$ (25,0°). Durch Multiplikation mit k_w folgt: $L_{s_1\,\text{weiß}} = 8{,}72.10^{-16}$; $L_{s_1\,\text{oliv}} = 5{,}96 .10^{-16}$ und $L_{s_1\,\text{rot}} = 4{,}51.10^{-16}$, etwa im Einklang mit den oben berechneten Werten $10{,}1.10^{-16}$ für weiß und $7{,}9.10^{-16}$ für oliv.

Löslichkeit in Wasser

In der wäßrigen Lösung wird sich sowohl Bleibase als auch Bleisäure im undissoziierten Zustande befinden. Es hatte sich gezeigt (S. 355), daß der Gesamtwert für den undissoziierten Anteil, der aus der Leitfähigkeit und der Gesamtbleikonzentration in wäßriger Lösung berechnet wurde, bei Veränderung der OH'-Konzentration nicht konstant bleibt. Da sich die Konzentration an undissoziierter Bleisäure in einem großen p_H-Bereich nicht sichtlich geändert hatte, sei dieser Wert ($1{,}25.10^{-4}$) auch für die wäßrige Lösung als richtig angenommen. Die Abnahme der Gesamtkonzentration des un-

dissoziierten Anteils bei Zunahme der Hydroxylionenkonzentration wird dann allein auf dem Verschwinden der Bleibasemolekeln aus der Lösung beruhen.

Unter Berücksichtigung von $L_{s_1} = 1{,}01 \cdot 10^{-15}$, $c_{\text{Bleisäure}} = 1{,}25 \cdot 10^{-4}$ und unter Vernachlässigung der Spaltung in zweiter Stufe folgt (Mole/Liter, 25°):

$c_{OH'}$	$: 1{,}53 \cdot 10^{-4}$	$c_{PbO,\ aqua}$	$: 3{,}91 \cdot 10^{-4}$
$c_{PbOH^{\cdot}}$	$: 1{,}67 \cdot 10^{-4}$	$c_{\text{Bleisäure}}$	$: 1{,}25 \cdot 10^{-4}$
$c_{PbO_2H'}$	$: 0{,}14 \cdot 10^{-4}$	c_{Bleibase}	$: 2{,}66 \cdot 10^{-4}$

Das Löslichkeitsprodukt $L_{b_1} = c_{PbOH^{\cdot}} \times c_{OH'}$ hat dann für das weiße Präparat bei 25° den Wert $2{,}56 \cdot 10^{-8}$ und die Dissoziationskonstante $K_{b_1} = \dfrac{L_{b_1}}{c_{\text{Bleibase}}}$ den Wert $9{,}6 \cdot 10^{-4}$. Für L_{b_1} fand J. K. Wood[33]) bei 25° $3{,}09 \cdot 10^{-8}$.

Der Quotient K_{s_1}/K_{b_1} als Maß der Amphoterie ist folglich gleich $8{,}4 \cdot 10^{-9}$; der basische Charakter überwiegt also den sauren ziemlich stark.

b) Blei(4)oxyd

Löslichkeit in Laugen

Aus den Löslichkeitsversuchen (S. 349—352) folgen für die Löslichkeit des Blei(4)oxyds in Natronlauge die Werte:

5,010 n.	NaOH:	$8{,}1 \cdot 10^{-3}$	Mole/Liter
1,00 n.	„ :	$9 \cdot 10^{-5}$	„
0,100 n.	„ :	$1 \cdot 10^{-6}$	„

Das Blei(4)oxyd wird als Säure vorwiegend in den beiden Stufen dissoziieren können:

$$Pb(OH)_4 \rightleftarrows PbO_4H_2'' + 2\,H^{\cdot} \quad \text{und} \quad PbO_4H_2'' \rightleftarrows PbO_4'''' + 2\,H^{\cdot}.$$[75])

Geht die Dissoziation nur in 1. Stufe vor sich, dann muß die Plumbatkonzentration in alkalischer Lösung dem Quadrat der Hydroxylionenkonzentration proportional sein; erfolgt die Spaltung in der 1. + 2. Stufe, so ist Proportionalität zur 4. Potenz der OH'-Konzentration zu erwarten.

---

[75]) Das PbO_4H_2''-Anion scheint einen Komplex $[Pb(OH)_6]''$ zu bilden, wie aus der Zusammensetzung der Salze vom Typus $K_2[Pb(OH)_6]$ zu schließen ist.

Zwischen 1 normaler und 5facher Lauge steigt die Bleikonzentration in der Lösung nach den Versuchsergebnissen auf das 90fache; es findet also schon sehr weitgehende Spaltung in 2. Stufe statt. Falls unterhalb 1 normal praktisch nur noch Dissoziation in 1. Stufe erfolgt, so ist für 0,1 normal $0{,}9.10^{-6}$ als Löslichkeitswert zu erwarten. Dieser Wert stimmt mit dem gefundenen überein. Mit $0{,}9.10^{-6}$ sei eine Berechnung des Aktivitätenproduktes durchgeführt. Der Ansatz wurde nach den von E. Laue[76]) zusammengestellten Gleichungen entwickelt.

$$A_s = A_H{}^2 \times A_{PbO_4H_2''}$$

$$= \frac{k_w{}^2 \cdot \left(\frac{p}{p_0}\right)^{2+2n_{OH'} - n_{PbO_4H_2''}}}{55.5 \cdot c_{OH'}{}^2 \cdot f_{OH'}{}^2} \cdot c_{PbO_4H_2''} \cdot f_{PbO_4H_2''} (55{,}5 + 2\, c_{NaOH} - m \cdot c_{NaOH})$$

k_w = Dissoziationskonstante des Wassers = $1{,}12.10^{-14}$
$n_{OH'}$ = Hydratationszahl von OH' = 7 [vgl. [16])]
$n_{PbO_4H_2''}$ = „ „ PbO_4H_2''
m_{NaOH} = „ „ NaOH = 8,5
$\frac{p}{p_0}$ = Verhältnis des Dampfdruckes p der Lösung zu dem von Wasser, für $^1/_{10}$ n. etwa 1, so daß der Einfluß der Hydratation vernachlässigt werden kann
$f_{OH'}$ = Aktivitätskoeffizient d. OH', für $^1/_{10}$ n. = 0,81[77])
$f_{PbO_4H_2''} = f_{SO_4''} = 0{,}26$[77]) gesetzt (näherungsweise)
$c_{OH'} = c_{NaOH} = 0{,}10$ gesetzt
$c_{PbO_4H_2''} = 0{,}9.10^{-6}$.

Nach Einsetzen der Zahlenwerte erhält man:

$$A_s = 4{,}4.10^{-33}.$$

Löslichkeit in Säuren

Über die Löslichkeit des Blei(4)oxyds in Säuren liegen besonders ausführliche Arbeiten von R. Abegg und A. C. Cumming[78]), sowie von F. Dolezalek und K. Finckh[79]) vor.

[76]) a. a. O. ([16]), S. 359.

[77]) Vgl. G. N. Lewis u. M. Randall, Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 1140 (1921).

[78]) Proc. Farad. Soc. London 2, 199 (1907); Z. f. Elektrochem. 13, 19 (1907).

[79]) Z. f. anorg. Chem. 50, 82 (1906); 51, 320 (1906).

Erstere bestimmten die Löslichkeit in Salpetersäure und stellten auch eine empirische Formel auf, um die $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration berechnen zu können. Unter Benutzung ihrer Werte hat S. Glasstone[80]) das Löslichkeitsprodukt $c_{Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}} \times c_{OH'}{}^4$ zu $3{,}3.10^{-66}$ berechnet.[81])

F. Dolezalek und K. Finckh bestimmten sehr sorgfältig die Löslichkeit des Blei(4)oxyds in konz. Schwefelsäure. Bei einer Säurekonzentration von 19,95 normal ließ sich nur noch $0.8.10^{-3}$ Mole/Liter nachweisen.

Zurzeit dürfte es kaum möglich sein, genauere Berechnungen für solch konz. Säurelösungen anzustellen, doch läßt sich wohl sagen, daß das Blei(4)oxyd zwar als zweisäurige und als viersäurige Base fungieren kann, daß aber die Spaltung als Säure sehr viel leichter erfolgt.

Aus allgemeinen Erwägungen war (S. 326) gefolgert worden, daß das Blei(4)oxyd eine stärkere Säurenatur aufweisen dürfte als das Blei(2)oxyd. Im Wert des Quotienten K_s/K_b drückt sich dies sehr deutlich aus. Dieser ist beim Blei(4)oxyd unter Berücksichtigung der Werte von Dolezalek bestimmt wesentlich größer als 1, beim Blei(2)oxyd dagegen bedeutend kleiner als 1. Die Dissoziationskonstanten selbst lassen sich nicht vergleichen, da die ohne Dissoziation gelöste Menge Blei(4)-oxyd unbekannt ist.

Beim Vergleich der (4)oxyde der 4. Gruppe im periodischen System gelangten N. Parravano und G. Calcagni[63]) zu dem Schluß, daß der basische Charakter in der Reihe Sn, Pb, Si, der saure in der Reihenfolge Sn, Si, Pb abnimmt. Genauere Messungen sind bei der Kieselsäure und Zinnsäure nur sehr schwer auszuführen, da sich die Polymerisation stark geltend macht. Bei der Blei(4)säure dürfte sie auch von Einfluß sein. Könnte man die Quotienten K_s/K_b zum Vergleich wählen, so käme die Abhängigkeit des amphoteren Charakters von der Ionengröße wohl besser zum Ausdruck.

---

[80]) A. a. O. unter ([62]).

[81]) Die Werte für die Löslichkeit in Salpetersäure sind sehr viel höher als die für Schwefelsäure. Dies könnte darauf hindeuten, daß in Salpetersäure die Auflösung unter teilweiser Komplexbildung erfolgt, oder daß bei diesen Versuchen das Blei(4)oxyd teilweise unter Reduktion durch Stickoxyd, Vaseline oder dergleichen in Lösung ging. Vgl. hierzu auch A. Chwala und H. Colle, Z. f. anal. Chem. **50**, 237 (1911). Dann würde der Wert Glasstones noch zu hoch sein.

Von den (2)oxyden des Zinns und des Bleis zeigt letzteres, wie zu erwarten, deutlich den stärker basischen Charakter. Dies erhellt ohne weiteres aus den von Smrž[70]) angegebenen Zahlen:

$$c_{Pb^{\cdot\cdot}} \times c_{OH'}{}^2 = 1{,}1 \cdot 10^{-14} \qquad c_{PbO_2H'} \times c_{H^{\cdot}} = 1{,}5 \cdot 10^{-16}$$
$$c_{Sn^{\cdot\cdot}} \times c_{OH'}{}^2 = 1{,}4 \cdot 10^{-25} \qquad c_{SnO_2H'} \times c_{H^{\cdot}} = 6 \cdot 10^{-18}$$

Die vorstehende Arbeit wurde in der Chemischen Abteilung des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Leipzig in den Jahren 1926—1928 ausgeführt. Es ist mir ein Bedürfnis, meinen hochverehrten Lehrern,

Herrn Geheimen Hofrat Le Blanc

für das mir so reichlich bewiesene Entgegenkommen und das Interesse an der Arbeit und

Herrn Professor W. Böttger

für die Anregung zur Arbeit und die stete selbstlose Unterstützung durch Rat und Tat, meinen aufrichtigen und ergebenen Dank auszusprechen.

Zusammenfassung

Der allgemein-chemische Charakter und die Amphoterie von Blei(2)- und Blei(4)oxyd werden in Zusammenhang mit den derzeitigen Kenntnissen vom Bau der Blei(2)- und Blei(4)-atomionen erörtert.

Die Löslichkeit von Blei(2)oxydpräparaten bei 25,0° in Wasser und in Natronlauge ($1 \cdot 10^{-4}$ bis 1 normal) und die spezifische Leitfähigkeit der gesättigten wäßrigen Lösung werden experimentell ermittelt (Zusammenstellung der Ergebnisse S. 346 bis 347). Desgleichen wird bei 25,0° die Löslichkeit von Blei(4)oxyd in Natronlauge (0,1 bis 5 normal) bestimmt (S. 359).

Besonderes Augenmerk wird darauf gerichtet, die Fehlerquellen, die sich bei früheren Arbeiten und eigenen Vorversuchen zeigten, genau kennenzulernen und zu vermeiden. In sehr verdünnter Lösung traten große Störungen infolge der Korrosion von Glasgefäßen durch alkalische Bleilösungen ein.

Aus den Versuchen mit weißem, wasserhaltigem Bleioxyd folgt für die Dissoziationskonstante des Blei(2)oxyds als ein-

basische Säure $8{,}1.10^{-12}$ und als einsäurige Base $9{,}6.10^{-4}$. Der Quotient der Dissoziationskonstanten als Maß der Amphoterie hat also für das Blei(2)oxyd den Wert $8{,}4.10^{-9}$.

Die Löslichkeitsprodukte $c_{PbO_2H'} \times c_{H^\cdot}$ und $c_{PbOH^\cdot} \times c_{OH'}$ werden für das weiße, wasserhaltige Präparat zu $10{,}1.10^{-16}$ bzw. $2{,}56.10^{-8}$, das Löslichkeitsprodukt $c_{PbO_2H'} \times c_{H^\cdot}$ auch für das olivenfarbene Bleioxyd zu $7{,}9.10^{-16}$ bestimmt.

Für das Aktivitätenprodukt des Blei(4)oxyds als zweibasische Säure $A_{H^\cdot}{}^2 \times A_{PbO_4H_2''}$ wird der Zahlenwert $4{,}4.10^{-33}$ gefunden.

Zur Kenntnis „heterogener" Halogenokomplexe des dreiwertigen Eisens

Von **F. Krauss** und **T. von Heidlberg**[1])

(Eingegangen am 8. Februar 1929)

Vor kurzem haben Remy und Rothe[2]) einige komplexe organische Ammoniumverbindungen des Eisens mit der Koordinationszahl 5 und 7 vom Typus $X_2[FeCl_5]$ und $X_4[FeCl_7]$ hergestellt, deren Existenz H. Remy[3]) auf Grund seines Gesetzes von der homöopolaren Atombindung vorausgesagt hatte.

Im Zusammenhange hiermit möchten wir ganz kurz über die Darstellung einiger „heterogener" Halogenverbindungen des Eisens berichten, also solcher, die zwei verschiedene Halogene enthalten, die bisher noch unbekannt sind.[4]) Es sei daran erinnert, daß Krauss und Wilken[5]) in neuerer Zeit derartige Salze des Osmiums beschrieben haben, und bemerkt, daß es Krauss und Deneke[6]) nicht gelungen ist, analoge Verbindungen des Palladiums zu gewinnen.

Wir haben damit begonnen, einige der älteren grundlegenden Arbeiten über Eisenhalogenkomplexe nachzuarbeiten, deren Ergebnisse wir bestätigen können. Vor allen Dingen haben auch wir die Erfahrung gemacht, daß bei rein anorganischen Salzen neben den Koordinationszahlen 4, 5 und 7 die Koordinationszahl 6 weitaus überwiegt, während bei den Salzen

---

[1]) Aus der Diplomarbeit des Herrn T. von Heidlberg, Braunschweig 1927.

[2]) Remy u. Rothe, Ber. **58**, 1565 (1925); dies. Journ. [2] **114**, 137 (1926).

[3]) H. Remy, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **116**, 255 (1921); Z. f. angew. Chem. **34**, 216 (1921).

[4]) Vgl. hierzu die übersichtliche Literaturzusammenstellung in der Dissertation von Rothe, „Über Chlorokomplexe des dreiwertigen Eisens", Hamburg 1925.

[5]) Krauss u. Wilken, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **137**, 349 (1924).

[6]) Krauss u. Deneke, nach nicht veröffentlichen Versuchen.

mit organischen Basen in den meisten Fällen Verbindungen mit der Koordinationszahl 4 vom Typus $X[FeCl_4]$ entstehen, also nur 1 Mol Base mit 1 Mol $FeCl_3$ zusammentritt. Eine Ausnahme bilden dann einige Alkaloide, die sich wiederum so verhalten, wie die anorganischen Salze.

Nunmehr versuchten wir, die „heterogenen" Halogenoverbindungen herzustellen. Zu diesem Zwecke kombinierten wir die Chloride, Bromide und Jodide der Alkalimetalle, des Ammoniums, einiger Erdalkalimetalle und verschiedener organischer Basen mit Eisen (III)-chlorid und Eisen (III)-bromid in fast jeder erdenklichen Weise.

Sehr bald zeigten sich jedoch Schwierigkeiten verschiedener Art.

Da wir zur Vermeidung der Hydrolyse in saurer Lösung arbeiten mußten, kam es z. B. des öfteren vor, daß die im Überschuß vorhandene Säure mit den Komplexen reagierte, so daß nicht die erwarteten Verbindungen entstanden. Auch die richtige Konzentration und das Verhältnis der Komponenten zueinander mußte zuerst erprobt werden. Schließlich ergaben zahlreiche orientierende Versuche, daß die besten Ergebnisse dann erhalten werden, wenn mit möglichst konzentrierten, schwach sauren Lösungen gearbeitet wird und die Eisenverbindungen sich im Überschuß befinden.

Aber selbst bei Verwendung dieser Erfahrung kamen wir oft nicht zum Ziele. So gelang es uns nur, „heterogene" Verbindungen vom Cäsium, Rubidium und einigen organischen Ammoniumsalzen zu gewinnen; andere Metallsalze konnten wir nicht herstellen, ebensowenig, was zu erwarten war, Komplexe, die Jod enthielten.

Die erhaltenen Stoffe sind alle farbig und zwar je nach dem Gehalte an Brom braun bis schwarz. Beim Lösen der Salze tritt sofort Zerfall des Komplexes und beim Erwärmen Zersetzung ein. Vor allen Dingen sind die Verbindungen aber alle überaus löslich und hygroskopisch, so daß die Reindarstellung oft größte Schwierigkeiten bereitet. Wenn auch die Analysendaten aus diesem Grunde nicht immer völlig befriedigend sind, so gelang es doch, die Salze der folgenden, bisher unbekannten Säuren zu identifizieren:

$H_2[FeBr_3.Cl_2.H_2O]$	(Rubidium und Cäsiumsalz)
$H_2[FeCl_3.Br_2.H_2O]$	(Rubidium und Cäsiumsalz)
$H[FeBr_3Cl]$	(Triäthylammoniumsalz)
$H[FeCl_3Br]$	(Triäthylammonium- und Pyridinsalz)

Wir hatten ursprünglich vor, mit den verschiedenen substituierten Halogenoverbindungen systematische physikalisch-chemische Messungen auszuführen; leider mußten wir dies jedoch wegen der Eigenschaften der Verbindungen aufgeben.

Der I. G. Farbenidustrie A.G., Ludwigshafen, danken wir für die Überlassung der für die Untersuchung notwendigen Cäsiumverbindung.

Versuche

I. Analytisches

Die Analyse der Verbindungen wurde in der Form ausgeführt, daß in die in einem Erlenmeyerkolben befindliche Lösung der Substanz zur Ausfällung des Eisens Ammoniak eingeleitet wurde. Zum Filtrieren wurde ein Porzellantiegel mit Filterboden verwendet.

Die Halogene wurden gemeinsam nach Wiederansäuern des Filtrates mit Silbernitrat gefällt, in einem Glastiegel mit Filterboden filtriert und wie üblich gewaschen und getrocknet. Sollten die Halogene getrennt bestimmt werden, so haben wir den Niederschlag in dem Glastiegel, der, nach Umwickeln mit Asbest, erhitzt wurde, mit Chlor behandelt.

Da die Salze alle sehr hygroskopisch sind, filtrierten wir sie nach der Darstellung in einen Porzellanfingertiegel mit Siebboden, wuschen schnell aus und setzten dann sofort ein Chlorcalciumrohr mit Staubfänger darauf. Nun wurde Luft hindurchgesogen, bis die Substanz trocken war und analysiert werden konnte.

II. Dargestellte Verbindungen

1. Rubidium-aquo-dichloro-tribromo-ferriat, $Rb_2[FeBr_3Cl_2.H_2O]$

In eine Lösung von Rubidiumchlorid in konz. Bromwasserstoffsäure wurde Eisen(III)-bromid in kleinem Überschuß eingetragen und dann eingeengt. Beim Erkalten schieden sich dunkelbraune, kleine Prismen ab, die hygroskopisch waren.

Die Analyse hatte folgendes Ergebnis:

Berechnet für $Rb_2[FeBr_3Cl_2H_2O]$:		Gefunden:	
Fe	10,05	11,00	10,45 %
Br	43,16	43,45	— „
Cl	12,77	13,04	— „
H_2O	3,24	3,00	— „

2. Rubidium-aquo-dibromo-trichloro-ferriat,
$Rb_2[FeCl_3 . Br_2 . H_2O]$

Die bei 100° gesättigte Lösung von Rubiumbromid in Wasser wird mit 2—3 Tropfen konz. HBr versetzt und in einem weiten Reagenzrohr in ein siedendes Wasserbad gestellt. Dann wird etwas mehr als die berechnete Menge Eisen(III)-chlorid im eigenen Krystallwasser geschmolzen und unter ständigem Rühren tropfenweise zugesetzt. Es scheidet sich dann nach dem Erkalten ein Salz aus, das heller ist als das vorher beschriebene, aber ebenfalls schnell zerfließt.

Die Analyse hatte folgendes Ergebnis:

Berechnet für $Rb_2[FeCl_3 . Br_2 . H_2O]$:		Gefunden:
Fe	10,93	11,25 %
Br	31,27	31,44 „
Cl	20,81	21,12 „
H_2O	3,52	3,09 „

3. Cäsium-aquo-dibromo-trichloro-ferriat,
$Cs_2[FeCl_3Br_2 . H_2O]$

Die Darstellung erfolgte analog wie die des entsprechenden Rubidiumsalzes.

Es entstanden schwarzbraune, gut ausgebildete Krystalle, die sehr leicht löslich und beständiger waren, als die der beiden Rubidiumverbindungen. Beim Lösen in Wasser tritt Zersetzung ein; beim Behandeln mit konz. Salzsäure entsteht eine bromärmere Verbindung in Form von langen rotbraunen Nadeln.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

Berechnet für $Cs_2[FeCl_3Br_2 . H_2O]$:		Gefunden:		
Fe	9,24	10,38	9,80	10,32 %
Cl + Br	44,06	44,40	—	— „
H_2O	2,98	2,64	3,50	— „

4. Cäsium-aquo-dichloro-tribromo-ferriat,
$Cs_2[FeBr_3Cl_2 . H_2O]$

Die Darstellung dieses Salzes wird analog wie die der Verbindung 2 vorgenommen; es ist dunkler als dieses und nicht so stark hygroskopisch.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Berechnet für $Cs_2[FeBr_3Cl_2 . H_2O]$		Gefunden:
Fe	8,60	8,92 %
Br	36,96	36,50 „
Cl	10,93	10,52 „
H_2O	2,78	3,01 „

5. Triäthylammonium-tribromo-chloro-ferriat, $[(C_2H_5)_3NH][FeClBr_3]$

Beim Zusammenbringen von festem Triäthylammoniumchlorid mit Eisen(III)-bromid im Verhältnis 1 : 1,2 und einigen Tropfen konz. HBr entsteht ein dunkel rotbraunes Öl, das nach einiger Zeit erstarrt. Es bilden sich lange dunkle Nadeln mit dem Schmp. 39,5°, deren Zersetzlichkeit sehr groß ist.

Berechnet für $[(C_2H_5)_3NH][FeClBr_3]$:		Gefunden:	
Fe	12,95	13,75	13,35 %
Cl + Br	63,82	64,22	— „

6. Triäthylammonium-bromo-trichloro-ferriat, $[(C_2H_5)_3NH][FeCl_3Br]$

Die Darstellung erfolgt sinngemäß. Zum Ansäuern verwendet man vorteilhaft mit etwas HBr angesäuertes Wasser.

Die Analyse ergab die folgenden Werte:

Berechnet für $[(C_2H_5)_3NH][FeCl_3Br]$:		Gefunden:
Fe	16,22	15,99 %
Cl + Br	54,11	54,49 „

Die Verbindung erscheint in Form von braunen Nadeln mit grünem Schimmer.

7. Pyridinium-trichloro-bromo-ferriat, $[C_5H_5NH][FeBrCl_3]$

Dieses Salz wurde durch Einengen der Lösungen der Komponenten erhalten; es bildet rotbraune, kleine Nadeln, die bei 84° C schmelzen.

Die Analyse ergab die folgenden Werte:

Berechnet für $[C_5H_5NH][FeBrCl_3]$:		Gefunden:
Fe	17,33	17,59 %
Br	24,80	25,04 „
Cl	33,02	32,75 „

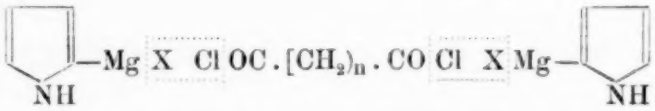
Mitteilung aus dem Physiolog.-Chem. Laboratorium der landwirtschaftl. Akademie in Gorki (Weißrußland) und Org.-Chem. Laborat. des Polyt. Instituts Iwanowo-Wosnessensk

Über α,α′-Dipyrryl-pentandion und α,α′-Dipyrryl-butandion

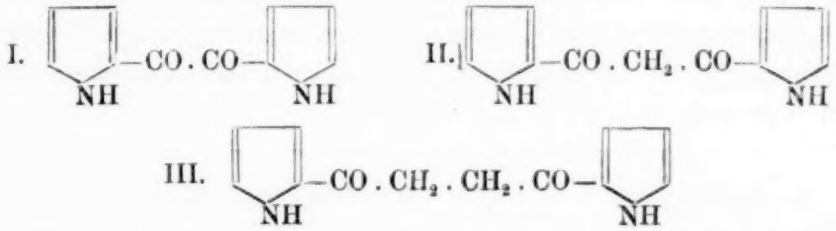
Von **T. N. Godnew** und **N. A. Naryschkin**

(Eingegangen Januar 1929)

Dipyrrylketone wurden zuerst von B. Oddo[1]) durch Einwirkung von Magnesyl-pyrrol auf Chloride zweibasischer Säuren erhalten.



So wurden erhalten Dipyrryläthandion (I), Dipyrrylpropandion (II) und Dipyrrylbutandion (III).



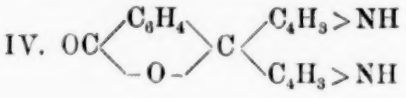
Unter Berücksichtigung der Arbeiten von Tschelinzew und Terentjew[2]), die die Oddosche Reaktion auf Ester einbasischer Säuren anwandten und dabei eine Reihe von Pyrrolmonoketonen erhielten, hätte man vielleicht erwarten können, daß mit Estern zweibasischer Säuren die Reaktion zu Diketonen führen würde. In Wirklichkeit verläuft sie jedoch bedeutend komplizierter. Im Jahre 1922[3]) haben wir darauf hingewiesen, daß man in Verfolgung von Tschelinzews Auf-

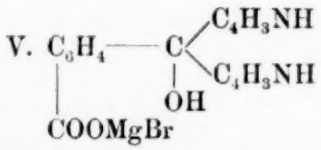
[1]) Gazz. chim. Ital. [I] **42**, 716, 717 (1912).

[2]) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 1403 (1914).

[3]) Astrachan. Mediz. Journ. **1922**, Nr. 3; Chem. Zentralbl. **1925**, II, 401.

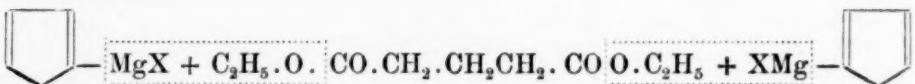
fassung der Reaktion die Bildung tertiärer Alkohole zu vermuten war, deren Isolierung in Anbetracht ihrer geringen Menge nicht gelungen sein könnte. Im Jahre 1924 stellte Oddo[1]) gelegentlich des Studiums der Einwirkung von Magnesyl-pyrrol auf Phthalsäure-anhydrid die Bildung der Körper IV und V fest:





Wir haben bei Einwirkung von Magnesyl-pyrrol auf Oxalsäure-diäthylester analoge Erscheinungen beobachtet.[2]) Zur Aufklärung der Frage nach der gegenseitigen Beeinflussung der beiden Carboxäthyle haben wir die Reaktion des Magnesyl-pyrrols mit den Estern anderer zweibasischer Säuren (Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure) studiert.

Die Einwirkung von Bernsteinsäure-ester[3]) auf Magnesyl-pyrrol lieferte in sehr guter Ausbeute das schon von Oddo untersuchte Dipyrryl-butandion. Glutarsäure-ester gab unter denselben Bedingungen ein neues Diketon — das α,α'-Dipyrryl-pentandion. Dieses ist ein krystallisiertes Produkt, das sich von seinen Homologen durch den niedrigeren Schmelzpunkt unterscheidet und nur schwierig mit den üblichen Ketonreagenzien reagiert. Die Reaktionen verlaufen also nach dem Schema:



Die Herstellung des Dipyrryl-propandions mit Hilfe von Malonester gelang nicht. Bei allen diesen Reaktionen bilden sich nebenher amorphe Produkte von komplizierter Zusammensetzung, die in ihren Eigenschaften an früher von uns beschriebene Verbindungen erinnern. Leider bietet die Untersuchung dieser unbeständigen Verbindungen nicht geringe Schwierigkeiten.

---

[1]) Chem. Zentralbl. **1925**, II, 1429.

[2]) Ber. **59**, 2897 (1926).

[3]) Diese Reaktion, teilweise mit denselben Resultaten, wurde schon früher von A. Pieroni studiert.

Experimenteller Teil

Malonester. Zur ätherischen Lösung von Magnesylpyrrol (aus 4,8 g Mg, 30 g CH_3I und 13,5 g Pyrrol) wurde tropfenweise die ätherische Lösung (1 : 3) von 8 g Malonester hinzugefügt. Beim Hinzugeben der ersten Tropfen entwickelte sich Gas, und die Masse erwärmte sich schwach. Gegen Ende der Operation wurde die Erwärmung stärker, während die anfänglich hellgrüne Farbe der Lösung in gelbbraun überging. Schließlich wurde das Gemisch auf dem Wasserbad 1—3 Stdn. erwärmt, bei einigen Versuchen über Nacht stehen gelassen. Darauf wurde sie mit Eiswasser und Ammoniumchlorid zersetzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther extrahiert; das Extrakt wurde mit Natriumsulfat getrocknet und auf ein kleines Volumen eingeengt, der Rückstand in der Kälte mit Petroläther gefällt, wobei ein schwarzbrauner flockiger Niederschlag entstand. Der filtrierte und mit Petroläther gewaschene Niederschlag löste sich in Chloroform und ließ sich dann mit Petroläther wieder ausfällen. Diese Operation wurde einigemal wiederholt, wodurch etwa 1 g eines dunkelgrauen amorphen Pulvers erhalten wurde, das in Chloroform, Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton leicht löslich ist, mäßig löslich in Äther, unlöslich in Petroläther und Wasser. Die Analysen dieses Produktes führten zu keinem bestimmten Ergebnis, und seine Natur ist bis jetzt ungeklärt. Unter dem Einfluß von Mineral- und organischen Säuren geht die braune Färbung der Lösung in olivgrün über.

Bernsteinsäure-diäthylester (Bildung von α,α'-Dipyrryl-butandion). Die Versuche wurden unter den oben beschriebenen Bedingungen mit 8,7 g Bernsteinsäure-ester und 13,5 g Pyrrol angestellt. Im Gegensatz zum Malonester wurde hier beobachtet, daß beim Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Eiswasser und Ammoniumchlorid eine große Menge eines Niederschlages sich abschied, der nur schwierig vom Äther aufgenommen wurde. Die Fällung wurde filtriert und mehrmals mit Äther ausgewaschen, der dann mit dem ersten Ätherextrakt vereinigt wurde. Die ausgewaschene Fällung stellte nach mehreren Krystallisationen aus Alkohol mit Tierkohle

perlmutterartig glänzende Blättchen vom Schmp. 232—234° dar; Ausbeute 3—4 g.

0,1456 g gaben 0,3548 g CO_2 und 0,0746 g H_2O.
0,0981 g „ 11,3 ccm N bei 19° und 742 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_2N_2$:		Gefunden:
C	66,67	66,45 %
H	5,55	5,72 „
N	12,96	12,85 „

Mol.-Gew.-Best. nach Rast: 9,6 mg in 161 mg Campher: $\Delta = 10{,}5°$.
Mol.-Gew. Ber. 216 Gef. 227.

Es lag also das von Oddo 1911 erhaltene Dipyrrylbutandion vor.

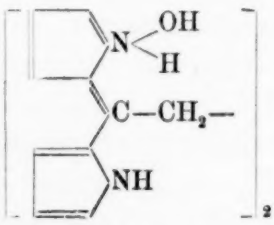
Das ätherische Extrakt wurde wie bei dem Versuch mit Malonester behandelt. Eine geringe Menge des Diketons, die bei Fällung der Chloroformlösungen mit Petroläther als weiße Trübung bemerkt wurde, ließ sich durch oftmaliges Dekantieren abtrennen. Daneben wurden etwa 1—1,5 g eines braunen Pulvers erhalten, das in Chloroform, Alkohol und Aceton leicht, in Petroläther und Wasser schwer löslich war. Die Lösungen dieses Produktes ändern bei Säurezusatz gleichfalls ihre Färbung von Braun nach Olivgrün, die mit Laugen wieder in die ursprüngliche übergeht.

0,0874 g gaben 0,2202 g CO_2 und 0,0456 g H_2O.
0,0906 g „ 13,00 ccm N bei 23° und 750 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_2N_4$:		Gefunden:
C	68,57	68,71 %
H	6,28	5,80 „
N	16,00	15,87 „

Demzufolge darf man dieser Verbindung vielleicht die Formel VII zuerteilen.

VII.



Glutarsäurediäthylester (Bildung von α, α'-Dipyrrylpentandion). Glutarester reagierte mit Magnesyl-pyrrol analog dem Bernsteinester. Aus 9 g Glutarester und 13,5 g Pyrrol

wurde ungefähr 1 g perlmutterglänzendes Krystallpulver erhalten, das aus mikroskopischen feinen Blättchen bestand. Schmp. 125°; löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Chloroform; wenig löslich in Äther, Benzol, Toluol; unlöslich in Petroläther und Wasser.

0,1232 g gaben 0,3050 g CO_2 und 0,0676 g H_2O.
0,1010 g „ 10,7 ccm N bei 17° und 746 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_2N_2$:		Gefunden:
C	67,82	67,51 %
H	6,08	6,14 „
N	12,17	12,02 „

Mol.-Gew.-Best. nach Rast: 9,2 mg in 150 mg Campher: $\Delta = 10°$.
9,6 mg in 155 mg „ : $\Delta = 12°$.
Ber. 230. Gef. 245, 206.

Neben dem Diketon entsteht auch hier, wie beim Versuch mit Bernsteinester, ein amorphes, braunes Produkt, das äußerst schwer vom Diketon zu trennen ist, da es sich zu allen probierten Lösungsmitteln ebenso verhält wie das Diketon. Vielleicht führt auch hier die Reaktion teilweise zu einem tertiären Alkohol, aber in geringerem Grade in Anbetracht der großen Entfernung der Carbäthoxyle.

Mitteilung aus dem Chem. Labor. der Akademie der Wissenschaften zu München

Über rotleuchtende Erdalkaliphosphore[1])

Von **L. Vanino** und **F. Schmid**

(6. Mitteilung)

(Eingegangen am 1. März 1929)

Um rotleuchtende Phosphore, welche bekanntlich in einwurfsfreier Weise am schwierigsten darstellbar sind, zu erhalten, kann man sowohl von Calcium, Strontium und Barium ausgehen. Als erster will aus Bariumsulfat und Kohle Forster[2]) einen rot leuchtenden Stein erhalten haben. Später lesen wir eine Vorschrift, die Muschelschalen und Strontiumsulfid[3]) als Ausgangsmaterial nimmt. Nach Becquerel[4]) gibt Calciumcarbonat, $^1/_{100}$ Rubidiumcarbonat und $^1/_{2000}$ Natriumcarbonat mit Schwefel calciniert einen feuerroten Stein, der aber nach einer zweiten Calcination nur mehr grün leuchtet. Lenard und Klatt[5]) erhielten bei ihren grundlegenden Arbeiten ebenfalls eine Anzahl rötlich leuchtender Phosphore. So erhielten sie einen roten Phosphor aus Calciumsulfid mit Ni, Calciumsulfid mit Cu, Strontiumsulfid mit Ag, Bariumsulfid mit Cu, Bariumsulfid mit Pb. Sie zeigen jedoch zum Teil nur geringe Intensität. Größere Leuchtkraft zeigte Bariumsulfid mit Kupfer, doch ist hier das Schmelzmittel von großer Bedeutung. Die besten Leuchtsteine ergaben folgende Vorschriften.

1,3 g Bariumsulfid, 0,05 g Lithiumphosphat, 0,000024 g Kupfer. Die Masse soll 15 Minuten geglüht werden.

2,3 g Bariumsulfid, 0,1 g Borax, 0,00018 g Kupfer. Die Mischung wird 3 Minuten lang geglüht, dann zerrieben und

[1]) Dies. Journ. [2] **71**, 196 (1905); **73**, 446 (1906); **80**, 69 (1909); **82**, 193 (1910); **84**, 305 (1911); **87**, 508 (1913); **88**, 77 (1913).

[2]) Pogg. Ann. **133**, 94, 288 (1868).

[3]) Experimentelle Studien über die Luminophore. München 1911.

[4]) Compt. rend. **107**, 894 (1888).

[5]) Wied. Ann. Phys. **38**, 98 (1889); Ann. Phys. **15**, 232, 653, 663 (1904).

noch 12 Minuten geglüht. Nach Waentig[1]) bewirken Spuren von Platin eine rötliche Färbung. Vanino und Zumbusch und später F. Schmid untersuchten die angegebenen Vorschriften, erhielten aber vielfach keine zufriedenstellenden Resultate. Jedenfalls ist die Rotfärbung, welche Forster durch Erhitzen von Bariumsulfat und Kohle erhalten haben will, auf eine zufällige Beimengung des Bariumsulfats zurückzuführen. Guntz[2]) erwähnte jüngst, daß Calciumsulfid mit Zusatz von Mangan einen roten Leuchtstein gibt, während man nach Lenard und Klatt einen rotgelben bis orangegelben erhält. Auch uns ist die Darstellung einer roten Leuchtmasse auf diese Weise nicht gelungen. Calciumsulfid gibt nach Pauli[3]) mit Praseodym eine rotleuchtende Masse, doch ist die Intensität gering. Tomaschek[4]) war der erste, der mit Samariumzusatz rotgelbe Phosphore darstellte. Auch Travníček[5]) weist jüngst darauf hin. Versuche mit Samarium[6]) überzeugten uns von der Richtigkeit der Angaben. Aber viel einfacher und billiger gelangt man zu schön orangeroten beziehungsweise roten Phosphoren, wenn man nach den Angaben von Vanino und Zumbusch[7]) von Bariumcarbonat ausgeht und als Metallzusatz Rubidiumcarbonat benutzt. Ein teilweiser Ersatz des Rubidiums durch Cäsium bewirkt, wie wir vor einiger Zeit konstatieren konnten, eine Verbesserung.

Die Phosphore besitzen folgende Zusammensetzung:

I.		II.	
$BaCO_3$	40,0	$BaCO_3$	40,0
S	6,0	S	6,0
Li_2CO_3	1,0	Li_2CO_3	1,0
Na_2CO_3	0,02[8])	Na_2CO_3	0,02
Rb_2CO_3	0,47	Rb_2CO_3	0,24
		Cs_2CO_3	0,23

[1]) Z. f. physik. Chem. **71**, 196 (1903).
[2]) Bull. soc. chim. [4] **39**, 453 (1926).
[3]) Ann. Phys. **34**, 768 (1911).
[4]) Ann. Phys. **75**, 115 (1924).
[5]) Ann. Phys. **79**, 237 (1926).
[6]) Samariumnitrat wurde uns von Herrn Prof. Dr. W. Prandtl bereitwilligst zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm bestens danken.
[7]) Dies. Journ. [2] **80**, 85 (1909).
[8]) Unter Natriumcarbonat verstehen wir Natrium carbon. siccum.

Die Mischungen werden $^3/_4$ Stunden lang im Rösslerofen geglüht. Den besten rotleuchtenden Phosphor jedoch, welcher alle vorhergehenden an intensiver Rotfärbung und langsamen Abklingen übertrifft, erhält man nach folgendem Verfahren.

„Man mischt 40 g Bariumoxyd[1]) mit 9 g Schwefel, 0,7 g Lithiumphosphat und 3,2 ccm Kupfernitratlösung, welche 0,38 g $Cu(NO_3)_2 . 3H_2O$ in 100 ccm Alkohol enthält."

Das Bariumoxyd wird zunächst unterm Abzug (der dabei entstehende Staub reizt die Atmungsorgane sehr stark!) feinst gepulvert, mit den Zusätzen verrieben und dann $^3/_4$ Stunden im Rösslerofen erhitzt.

Die Masse leuchtet in einem reinen Rot wie glühende Kohlen.

---

[1]) Zur Darstellung wurde immer Bariumoxyd von der Firma Kahlbaum verwendet. Andere Handelsprodukte versagten, wahrscheinlich infolge des höheren Eisengehaltes, den wir konstatieren konnten.